

Rec'd PCT/PTO 18 OCT 2006

PATENT COOPERATION TREATY

10/566044

TRANSLATION

From the  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

PCT

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing  
(day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

664667

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/JP2004/011130

International filing date (day/month/year)

28.07.2004

Priority date (day/month/year)

28.07.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

Applicant

KYOCERA CORPORATION

1. This opinion contains indications relating to the following items:



Box No. I

Basis of the opinion



Box No. II

Priority



Box No. III

Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability



Box No. IV

Lack of unity of invention



Box No. V

Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement



Box No. VI

Certain documents cited



Box No. VII

Certain defects in the international application



Box No. VIII

Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/JP

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/011130

Box No. I      Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐

This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language

\_\_\_\_\_, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 12.3 and 23.1(b)).

2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material

☐

a sequence listing

☐

table(s) related to the sequence listing

b. format of material

☐

in written format

☐

in computer readable form

c. time of filing/furnishing

☐

contained in the international application as filed.

☐

filed together with the international application in computer readable form.

☐

furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/011130

|   |  |               |     |
|---|--|---------------|-----|
| Box No. V   | Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |               |     |
| 1. Statement  |  |               |     |
| Novelty (N)   | Claims   | 3, 6, 10-25   | YES |
|   | Claims   | 1-2, 4-5, 7-9 | NO  |
| Inventive step (IS)   | Claims   | 6, 10-25      | YES |
|   | Claims   | 1-5, 7-9      | NO  |
| Industrial applicability (IA)   | Claims   | 1-25          | YES |
|   | Claims   |               | NO  |
| 2. Citations and explanations:  |  |               |     |
| <p>Document 1: JP 2003-197991 A (Kyocera Corporation), 11 July 2003, page 3, left column, line 34 to page 4, right column, line 40, Fig. 1 (Family: none)</p> <p>The inventions relating to claims 1-2, 4-5 and 7-9 are described in document 1 cited in the ISR (page 3, left column, line 34 to page 4, right column, line 40, Fig. 1); therefore, they do not appear to be novel or involve an inventive step.</p> <p>The invention relating to claim 3 does not appear to involve an inventive step based on document 1. Setting an average particle diameter of crystal grains of a piezoelectric substance described in document 1 at 5µm or less would be easy for a party skilled in the art.</p> <p>The inventions relating to claims 6 and 10-25 are not described in any of the documents cited in the ISR; nor would they be obvious to a party skilled in the art.</p> |  |               |     |

Rec'd PCT/PTO 18 OCT 2006  
PCT 10/566044

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY**  
(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

|  |  |  |                  |
|--|--|--|------------------|
| Applicant's or agent's file reference<br>664667  | <b>FOR FURTHER ACTION</b>  |  | See item 4 below |
| International application No.<br>PCT/JP2004/011130   | International filing date ( <i>day/month/year</i> )<br>28 July 2004 (28.07.2004) | Priority date ( <i>day/month/year</i> )<br>28 July 2003 (28.07.2003) |                  |
| International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated)<br>See relevant information in Form PCT/ISA/237 |  |  |                  |
| Applicant<br>KYOCERA CORPORATION   |  |  |                  |

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

- |                                     |              |   |
|-------------------------------------|--------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. I    | Basis of the report   |
| <input type="checkbox"/>            | Box No. II   | Priority  |
| <input type="checkbox"/>            | Box No. III  | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  |
| <input type="checkbox"/>            | Box No. IV   | Lack of unity of invention  |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. V    | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| <input type="checkbox"/>            | Box No. VI   | Certain documents cited   |
| <input type="checkbox"/>            | Box No. VII  | Certain defects in the international application  |
| <input type="checkbox"/>            | Box No. VIII | Certain observations on the international application   |

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

|   |   |
|---|---|
|   | Date of issuance of this report<br>22 May 2006 (22.05.2006) |
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer<br><br>Yoshiko Kuwahara                  |
| Facsimile No. +41 22 740 14 35  | Telephone No. +41 22 338 90 90                              |

# PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION

From the  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To:

Date of mailing  
(day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

**664667**

**FOR FURTHER ACTION**

See paragraph 2 below

International application No.

**PCT/JP2004/011130**

International filing date (day/month/year)

**28.07.2004**

Priority date (day/month/year)

**28.07.2003**

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

Applicant

**KYOCERA CORPORATION**

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/JP

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/011130

Box No. I      Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐

This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language

\_\_\_\_\_, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 12.3 and 23.1(b)).

2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material

☐

a sequence listing

☐

table(s) related to the sequence listing

b. format of material

☐

in written format

☐

in computer readable form

c. time of filing/furnishing

☐

contained in the international application as filed.

☐

filed together with the international application in computer readable form.

☐

furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

International application No.  
PCT/JP2004/011130

Form PCT/ISA/237 (Box No. V) (January 2004)



10/566044



(43) 国際公開日  
2005 年 2 月 3 日 (03.02.2005)

PCT

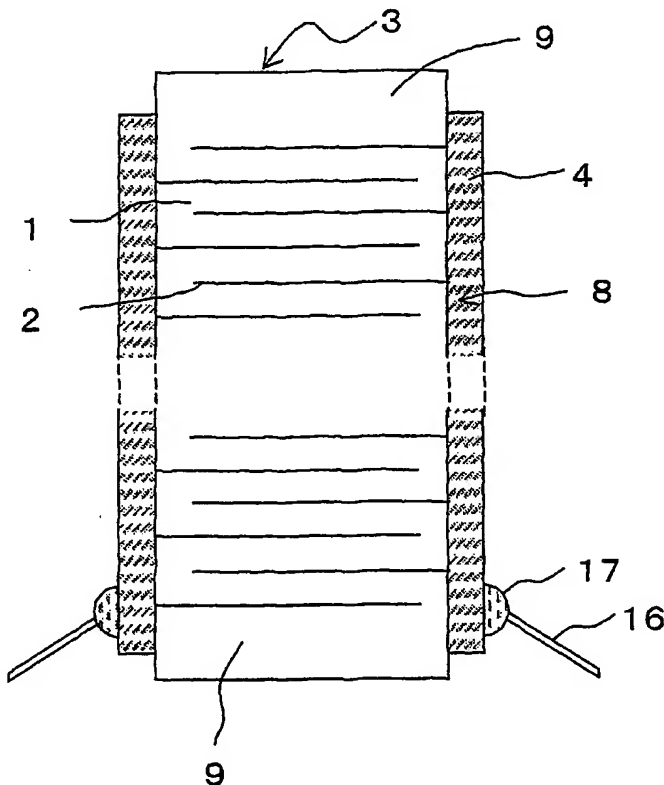
(10) 国際公開番号  
WO 2005/011009 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 41/09, 41/22 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011130
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 28 日 (28.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 進 (ONO, Susumu) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP). 岡村 健 (OKAMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP). 坂上 勝伺 (SAKAUE, Katsushi) [JP/JP]; 〒8994312 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内 Kagoshima
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-202735 2003 年 7 月 28 日 (28.07.2003) JP  
特願 2003-426901 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP  
特願 2004-010936 2004 年 1 月 19 日 (19.01.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE TYPE ELECTRONIC COMPONENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR AND LAMINATE TYPE PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 積層型電子部品とその製造方法及び積層型圧電素子



(57) Abstract: A laminate type electronic component and a production method therefor capable of preventing delamination between a ceramic layer and an inner electrode, the laminate type electronic component comprising a laminate having ceramic layers and inner electrodes laminated alternately, and a pair of outer electrodes formed on the two opposing surfaces of the laminate, wherein each inner electrode consists of a first inner electrode connected at one side of the two side surfaces to an outer electrode formed on that side surface, and a second inner electrode positioned between first inner electrodes and connected at the other side surface to an outer electrode formed on that side surface, and an inner electrode and a ceramic layer are close to and overlap each other so that the gap between them is up to  $2\mu\text{m}$  in a portion of at least 50% of an active region where the first inner electrode and second inner electrode face each other.

(57) 要約: 本発明は、セラミック層と内部電極の間のデラミネーションを抑えることができる積層型電子部品とその製造方法を提供するために、本発明の積層型電子部品は、セラミック層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の対向する 2 つの側面に形成された一対の外部電極とを備え、内部電極は、2 つの側面のうちの一側の側面においてその側面に形成された外部電極に接続さ

れた第 1 内部電極と、第 1 内部電極の間に位置し、他方の側面においてその側面に形

[続葉有]

WO 2005/011009 A1



(JP). 平 隆晶 (HIRA, Takaaki) [JP/JP]; 〒8994312 鹿児島県国分市山下町1番4号京セラ株式会社総合研究所内 Kagoshima (JP). 寺園 正喜 (TERAZONO, Masaki) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP).

(74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

積層型電子部品とその製造方法及び積層型圧電素子

## 5 技術分野

本発明は、積層型電子部品とその製造方法、特に、積層型圧電素子とその素子を用いて構成した噴射装置に関する。より具体的には、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子として用いられる積層型圧電素子、燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子として用いられる積層型圧電素子に関するものである。

## 15 背景技術

従来より、積層型電子部品として、例えば、電歪効果を利用して大きな変位量を得るために、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電素子が提案されている。積層型圧電素子には、同時焼成タイプと圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプの2種類に分類されるが、低電圧化、製造コストの低減等を考慮すると、同時焼成タイプの積層型圧電素子が薄層化に対して有利である。

同時焼成タイプの積層型圧電素子は、積層型セラミックコンデンサと同様に、圧電材料を含有するグリーンシートと内部電極材料を含有する内部電極パターンが交互に積層された活性部の上下面に、上記セラミックグリーンシートを複数積層して形成された不活性部を積層し、これを脱脂、焼成することで作製される。

ところで、近年においては、例えば、小型の積層型圧電アクチュエータで大きな圧力下において大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長期間連続駆動させることが行われている。

このような要求に応えるため、特開平4-299588号公報に開示された積層型電子部品では、内部電極内に、内部電極の厚さの $1/2 \sim 1$ 倍の粒径にコン

トロールされた圧電セラミック粉末を10～20%含むことにより、セラミック層間を柱状に繋ぐことにより、焼成後において内部電極とセラミック層との界面に剥離の発生を防止している

5       しかしながら、特開平4-299588号公報に開示された積層型電子部品では、内部電極と外部電極の接続工程の熱処理時の冷却の速度が速いため、図5に示すように、内部電極102とセラミック層101との熱膨張係数の差により、柱状部分51の存在しない部分では、界面のほぼ全面にわたり内部電極とセラミック層との間に隙間があり、2 $\mu$ mより大きな隙間Tの部分が全体の50%以上あった。このために、より高い電界を印加し、長期間連続駆動させるとデラミネーションが発生するという問題があった。

10       また、特開平5-217796号公報に開示された積層型電子部品では、素子の機械加工による切断面（外部電極形成面）を1回目の焼成時より高い焼成温度で熱処理することにより、切断時に生じたショートの原因になるマイクロクラックを解消している。

15       しかしながら、焼成温度よりも高い温度による熱処理時の冷却の速度が速いため、内部電極とセラミック層との熱膨張係数の差により界面のほぼ全面にわたり剥離が発生していた。これにより、より高い電界を印加し、長期間連続駆動させるとデラミネーションが発生するという問題があった。

20       また、図7は、特開昭61-133715号公報に開示された積層型圧電素子を示すものであり、その素子は、積層体200と互いに対向する一对の側面に形成された外部電極223とから構成されている。積層体200は、それを構成する圧電体221と内部電極222とが交互に積層されてなるが、内部電極222は圧電体221主面全体には形成されず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極222を一層おきに異なる積層体200の側面に露出するように左右互い違いに圧電体を積層している。なお、積層体200の積層方向における両端面には不活性層224が積層されている。そして、積層体200の互いに対向する一对の側面に露出した内部電極222同士を接続するように外部電極223が形成され、これにより内部電極222を一層おきに接続している。

従来の積層型圧電素子の製造方法としては、圧電体 2 2 1 の原料を含むセラミックグリーンシートに内部電極ペーストを所定の電極構造となるパターンで印刷し、この内部電極ペーストが塗布されたグリーンシートを複数積層して得られた積層成形体を作製し、これを焼成することによって積層体 2 0 0 を作製する。その後、積層体 2 0 0 の一対の側面に外部電極 2 3 を焼成によって形成して積層型圧電素子が得られる。

なお、内部電極 2 2 2 としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、さらに、圧電体 2 2 1 と内部電極 2 2 2 を同時焼成するために、内部電極 2 2 2 の金属組成は、銀 7 0 重量%、パラジウム 3 0 重量%にして用いていた（例えば、実開平 1 ー 1 3 0 5 6 8 号公報参照）。

このように、銀のみの金属組成からなる内部電極 2 2 2 ではなく、パラジウムを含む銀-パラジウム合金含有の金属組成からなる内部電極 2 2 2 を用いるのは、パラジウムを含まない銀のみの組成では、一対の対向する内部電極 2 2 2 間に電位差を与えた場合、その一対の内部電極 2 2 2 のうちの正極から負極へ電極中の銀が素子表面を伝わって移動するという、いわゆるシルバーマイグレーション現象が生じるからである。この現象は、高温、高湿の雰囲気中で、著しく発生していた。

従来の積層型圧電素子を圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極 2 2 3 にさらにリード線が半田により固定され（不図示）、外部電極 2 2 3 間に所定の電位がかけられて駆動させることができる。特に、近年においては、小型の積層型圧電素子は大きな圧力下において大きな変位量を確保する要求があるため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが行われている。

このような同時焼成タイプの積層型圧電素子は、内部電極 2 2 2 の焼結する温度と圧電体 2 2 1 が焼結する温度を一致させることが求められ、内部電極 2 2 2 や圧電体 2 2 1 の材料組成を検討することが行われてきた。しかしながら、これだけでは内部電極 2 2 2 と圧電体 2 2 1 の熱膨張差に起因する残留応力が、内部電極 2 2 2 に対面する圧電体 2 2 1 の結晶粒子に集中しているために、アクチュエータとして利用する場合、駆動中に内部電極 2 2 2 が圧電体 2 2 1 から剥離する、所謂デラミネーションが発生するという問題があった。

特に圧電体 2 2 1 の結晶粒子のうち、内部電極 2 2 2 に対面する圧電体 2 2 1 の結晶粒子が小さい場合、サイズ効果により同一組成の大きい粒子よりも誘電率が小さくなったり、圧電変位量が小さくなる現象が発生する。また、圧電体 2 2 1 の結晶粒子の平均結晶粒子を単に大きくしたとしても、内部電極 2 2 2 に対面する圧電体 2 2 1 の結晶粒子のなかに、圧電変位量の小さい粒子が存在すると、駆動中の変位量が他の圧電体 2 2 1 の結晶粒子よりも小さいことから、内部電極 2 2 2 と圧電体 2 2 1 の熱膨張差に起因する残留応力が 1 点に集中して、クラックやデラミネーション発生の起点になる問題があった。

また、このデラミネーションの発生により、アクチュエータの変位量が変化するという問題もあった。特にデラミネーションの発生率が大きくなると、素子温度が上昇し、この素子温度が放熱量を上回ると熱暴走現象が生じて破壊に至り、変位量が急激に劣化する問題があった。従って、素子温度上昇を抑制するために、比抵抗の小さい内部電極が求められていた。

しかしながら、従来から用いられている銀-パラジウム合金の比抵抗値は、その組成比によって銀、またはパラジウム単体の比抵抗よりも著しく高い抵抗となり、銀 70 重量%、パラジウム 30 重量%の銀-パラジウム合金の組成では、パラジウム単体の 1.5 倍の高い抵抗になるという問題があった。しかも、内部電極 2 2 2 の焼結密度が低くなれば、さらに高い抵抗になって比抵抗の小さい内部電極 2 2 2 を得ることには限界があった。

以上のように、従来の積層型圧電素子を燃料噴射装置等の駆動素子に利用されるアクチュエータとして用いた場合には、所望の変位量が次第に変化して装置が誤作動する問題を生じていた。このため長期間連続運転における変位量の変化の抑制と耐久性向上が求められていた。

また、積層型圧電素子は、1 kV 程度の電圧を印加して分極処理が行われている（例えば、特開 2002-293625 号公報）。具体的には、特開 2002-293625 号公報に開示された分極処理は、外部電極を形成した積層型圧電素子を、（１）加温したオイルバスに浸漬し、（２）電圧を印加し、（３）電圧を下げた後冷却するものである。

しかしながら、特開 2002-293625 号公報に開示された分極処理条件

では、圧電体層を構成する結晶粒子に対して、十分飽和した分極が行えず、例えば、長期間の駆動試験において、圧電特性のうち、特に変位量が低下するという問題があった。これは圧電体層を構成する結晶粒子の、駆動前後の配向度の変化率が大きくなっていることに基づくものである。

5

#### 発明の開示

本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたものであり、セラミック層と内部電極の間のデラミネーションを抑えることができる積層型電子部品とその製造方法を提供することを目的とする。

10 特に、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータを長期間連続駆動させた場合でも、駆動中に発生するデラミネーションを抑え、かつ、変位量が変わることがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子および噴射装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、圧電体層を構成する結晶粒子の、駆動前後の配向度の変化率  
15 を小さくして、長期間の駆動試験においても、圧電特性の低下が小さい積層型圧電素子およびその製法、並びにそれを用いた噴射装置を提供することを目的とする。

以上の目的を達成するために、本発明の積層型電子部品は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の対向する2つの側面に形成された一対の外部電極とを備え、  
20

前記内部電極は、前記2つの側面のうちの一方の側面においてその側面に形成された前記外部電極に接続された第1内部電極と、前記第1内部電極の間に位置し、他方の側面においてその側面に形成された前記外部電極に接続された第2内部電極からなっており、

25 前記内部電極と前記圧電体層は、前記第1内部電極と前記第2内部電極が対向する活性領域の50%以上の部分で間隔が $2\mu\text{m}$ 以下となるように近接して重なっていることを特徴とする。

ここで、前記第1内部電極と前記第2内部電極が対向する領域は、積層型電子部品として動作をする部分であり、本明細書においては活性領域又は活性部とい

う。また、前記第1内部電極及び前記第2内部電極のうち的一方は、正極であり、他方は負極である。

また、本発明の積層型電子部品において、その場合、圧電体層を構成する結晶粒子の配向度の変化率が、繰り返し駆動後において、5%以内に抑えられていることが好ましい。

このように、圧電体層を構成する結晶粒子の駆動前後における配向度の変化率を5%以下とすると、長期間の使用後においても、圧電特性、特に、変位量の低下を小さくでき、高信頼性を得ることができる。

さらに、前記セラミック層を圧電体層とした場合、前記圧電体層の結晶粒子の平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。圧電体層を構成する結晶粒子の平均粒径を $2.5\mu\text{m}$ 以下とすると、分極処理での結晶粒子の配向度を高めることができ、かつ圧電特性の分極率の変化率をさらに小さくできる。

以上の前記セラミック層を圧電体層とした本発明に係る積層型圧電素子では、例えば、荷重 $150\text{kgf}$ 、温度 $150^{\circ}\text{C}$ 、周波数 $50\text{Hz}$ の条件にて $10^9$ 回以上繰り返して駆動した後においても劣化が少なく、連続駆動で高い信頼性が要求される噴射装置のような装置にも十分適用できる。

また、前記セラミック層を圧電体層とした場合、圧電体層の厚みは $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、これにより、厚み方向に対して十分高い電界を印加することができるので、飽和した分極を行うことが可能になる。

また、前記内部電極の厚みは、内部電極の厚み方向の導電性を高くするために、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、これにより、例えば、圧電体層を構成する結晶粒子の配向度および分極率をさらに高めることができる。

また、前記内部電極にその主成分である金属とは別に無機成分を含有させてもよい。

上記積層型圧電素子において、内部電極中に無機成分を含有させる場合、その無機成分は、圧電体層と同じ成分であることが好ましく、さらに無機成分の平均粒径は圧電体層の平均粒径よりも小さいものであることが好ましい。

このように、本発明では、内部電極中に圧電体層を構成する圧電体粒子と同じ無機成分を含ませ、しかも、内部電極側の粒子径を圧電体層側よりも小さくする

ことにより、内部電極に接触する圧電体粒子が小さくなり、これにより内部電極の有効面積を大きくできるとともに、無機成分の添加による内部電極の剛性の上昇を抑え、圧電体層との密着性を高めることができ、高い電界の印加が可能になる。

5       また、本発明の積層型電子部品の製造方法は、複数のセラミック層と複数の内部電極とを交互に積層してなる柱状積層体を作製する工程と、該柱状積層体を所望の寸法に加工する工程と、該柱状積層体を熱処理する工程と、該柱状積層体の側面に、導電性ペーストを塗布する工程と、該導電性ペーストを熱処理し、前記内部電極と一層おきに交互に接続される一対の外部電極を作製する工程と、前記  
10   外部電極に電圧を印加し、格子定数の比である  $c/a$  の変化率が 0.5% 以下となるように分極処理を行う工程とを具備することを特徴とする。

      また、本発明の積層型電子部品の製造方法は、熱処理の工程において、熱処理の最高温度からの冷却速度が、前記セラミック層のキュリー温度  $t$  (°C) に対し、 $t/3$  (°C/分) 以下であることが好ましい。

15       また、本発明の積層型電子部品の製造方法は、熱処理の工程において、熱処理のからの冷却時に  $1.2t \sim 0.8t$  の温度域の冷却速度が  $t/3$  (°C/分) 以下であることがさらに好ましい。

      以上詳述したように、本発明の積層型電子部品によれば、デラミネーションの発生を抑制することができ、高信頼性を備えた積層型電子部品を提供することができる。  
20

      本発明に係る第2の積層型圧電素子は、圧電体と内部電極とが交互に積層されてなる積層体を含む積層型圧電素子において、前記圧電体の前記内部電極に接する部分の平均結晶粒径が、それ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きいことを特徴とする。

25       また、本発明に係る第3の積層型圧電素子は、圧電体と内部電極とが交互に積層されてなる積層体を含む積層型圧電素子において、前記圧電体の前記内部電極に接する部分の最小結晶粒径が、それ以外の箇所の最小結晶粒径よりも大きいことを特徴とする。

      さらに、本発明に係る噴射装置は、燃料通路に通じる噴射孔を有する容器と、

前記容器に収納され前記燃料通路と噴射孔の間を開閉するためのピストンと、前記容器に収納され前記ピストンを駆動する積層型圧電素子とを具備してなる噴射装置であって、

5 前記積層型圧電素子は、圧電体と内部電極とが交互に積層されてなる積層体を含む積層型圧電素子であり、前記圧電体の前記内部電極に接する部分の平均結晶粒径がそれ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きいことを特徴とする。

10 以上のように構成された本発明に係る第2と第3の積層型圧電素子によれば、内部電極に接する圧電体の平均結晶粒径又は最少結晶粒径を、それ以外の箇所の平均結晶粒径又は最少結晶粒径よりも大きくしたことによって、内部電極と圧電体の熱膨張差に起因する残留応力を電極界面の圧電体粒子に一様に分散することが出来る。これにより、内部電極と圧電体との界面の密着強度を大きくすることができ、デラミネーションを抑えることができ、かつ駆動中の変位量の劣化が抑制された耐久性に優れた高い信頼性を有する圧電アクチュエータを提供することができる。

15 また、本発明に係る積層型圧電素子は連続駆動させても、所望の変位量が実効的に変化しないために、積層型圧電素子を含む噴射装置は誤作動のない動作が実現でき、耐久性に優れた高信頼性の噴射装置を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

20 図1は、本発明に係る実施の形態1の積層型電子部品の側面図である。

図2は、実施の形態1の積層型電子部品を構成するセラミックシートの平面図である。

図3は、実施の形態1の積層型電子部品を構成する積層成形体の展開斜視図である。

25 図4は、実施の形態1の積層型電子部品を構成する積層構造体の断面図である。

図5は、従来の積層型電子部品のセラミック層と内部電極間の欠陥を示す図である。

図6Aは、本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子の構成を示す斜視図である。

図 6 B は、実施の形態 2 における圧電体層と内部電極との積層状態を示す分解斜視図である。

図 7 は、従来の積層コンデンサの構成を示す斜視図である。

図 8 は、本発明に係る噴射装置の構成を示す断面図である。

5 図 9 は、本発明に係る実施の形態 3 の積層型圧電素子の部分断面図である。

図 10 A ～ 図 10 C は、実施の形態 3 の積層型圧電素子を製造するための工程図である。

図 11 は、実施の形態 3 の分極処理工程の流れを示す図である。

10 発明を実施するための最良の形態

実施の形態 1.

図 1 は、本発明に係る実施の形態 1 の積層型電子部品（積層型圧電アクチュエータ）の構成を示す縦断面図である。

15 本実施の形態 1 の積層型圧電子部品は、図 1 に示すように複数のセラミック層 1 と複数の内部電極 2 とを交互に積層してなる活性部 8 と、該活性部 8 の積層方向両端に設けられた不活性部 9 とからなる四角柱状の柱状積層体 3 を有している。

20 セラミック層 1 は、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛  $Pb(Zr, Ti)O_3$ （以下 PZT と略す）或いは、チタン酸バリウム  $BaTiO_3$  を主成分とする圧電セラミックス材料などからなっているが、これらに限定されるものではなく、圧電性を有するセラミックスであれば何れでも良い。なお、この圧電体材料としては、圧電歪み定数  $d_{33}$  が高いものが望ましい。

25 また、セラミック層 1 の厚み、つまり内部電極 2 間の距離は、小型化及び高い電界を印加するという点から 0.05 ～ 0.25 mm であることが望ましい。これは、積層型圧電素子は電圧を印加して、より大きな変位量を得るために積層数を増加させる方法がとられるが、積層数を増加させた場合に活性部 8 中のセラミック層 1 の厚みが厚すぎるとアクチュエータの小型化、低背化ができなくなり、一方、活性部 8 中のセラミック層 1 の厚みが薄すぎると絶縁破壊しやすいからである。

内部電極 2 は、セラミック層より一回り小さい矩形形状に形成されており、図

1に示したように、その一辺が柱状積層体3の対向する側面（外部電極形成面）に一層おきに露出されるように形成されており、この内部電極2の一辺が露出する柱状積層体3の側面（対向する側面）にそれぞれ外部電極4が形成されている。これにより、それぞれの外部電極4に、内部電極2が一層おきに電氣的に交互に接続されている。

そして本実施の形態1の積層型電子部品では、内部電極2とセラミック層1との隙間が $2\mu\text{m}$ 以下である部分が、内部電極2とセラミック層1の対向面全体の50%以上になるように管理されている。このように、本実施の形態1の積層型電子部品では、内部電極2とセラミック層1との隙間が $2\mu\text{m}$ 以下である部分が、  
10 実質的に活性な部分の50%以上であることが重要であり、これによりデラミネーション、クラック等の発生を抑制することができ、高い信頼性が得られる。

内部電極2とセラミック層1との隙間が $2\mu\text{m}$ 以下である部分が、実質的に活性な部分の50%より少ないと、高電界で駆動させた際に、隙間部分からクラックが発生し、信頼性を損なう危険があるからである。特に、クラックの起点を少なくし、高信頼性を得るために、内部電極2とセラミック層1との隙間が $2\mu\text{m}$   
15 以下である部分が、実質的に活性な部分の70%以上が望ましい。

また、本発明の積層型電子部品の製造方法は、先ず、チタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ などの圧電体セラミックスの仮焼粉末（セラミック粉末）と、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などの有機高分子からなる有機バインダと、  
20 可塑剤とを混合したスラリーを作製し、例えばスリップキャスト法により、図2に示すような厚み $50\sim 250\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシート21を作製する。

本発明では、セラミック層2をなす（セラミックグリーンシート21に含まれる）セラミックスの仮焼粉末の平均粒径は $0.3\sim 0.9\mu\text{m}$ であることが望ましい。セラミックスの仮焼粉末の平均粒径を $0.3\mu\text{m}$ 以上とすることにより、  
25 セラミックグリーンシート21を作製する際の、乾燥クラックの発生を防止のために必要とされる有機バインダの量を少なくすることができる。

一方、セラミックスの仮焼粉末の平均粒径を $0.9\mu\text{m}$ 以下とすることにより、焼成時の焼結を充分に行うことができ、磁器強度を高くでき、例えば積層型圧電

素子において電界により発生する応力によるクラックの発生を抑制できる。

また、セラミックグリーンシート 21 の厚みは、焼成後のセラミック層 1 の絶縁強度を向上させるために、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、より好ましくは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上とする。また、セラミックグリーンシート 21 の取り扱い時のクラックの発生を防止するために、有機バインダとしては、高い引張強度を有するブチラール樹脂を用いることが望ましい。

次に、作製されたセラミックグリーンシート 21 を所定の寸法に打ち抜いた後、図 2 に示すようにセラミックグリーンシート 21 の片面に、内部電極 2 となる銀-パラジウムと溶媒とを含有する導電性ペーストをスクリーン印刷法により  $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の厚みに印刷し、乾燥させて内部導体パターン 22 を形成する。

内部導体パターン 22 は矩形状をなしており、矩形状のセラミックグリーンシート 21 よりも小さい面積を有しており、内部導体パターン 22 の一辺はセラミックグリーンシート 21 の一辺に重なり、他の辺には重ならないように形成されている。

次に、図 3 に示すように、内部導体パターン 22 が形成されたセラミックグリーンシート 21 を、内部導体パターン 22 の一辺が積層成形体 23 の対向する側面に交互に露出するように所定の枚数だけ積層して活性部積層成形体 23 a を作製し、この活性部積層成形体 23 a の上下面に、導電性ペーストが印刷されていないセラミックグリーンシート 21 を複数積層してなる不活性部成形体 23 b を積層し、積層成形体 23 を作製する。

尚、導電性ペーストが印刷されていないセラミックグリーンシート 21 を複数積層して、下側の不活性部積層成形体 23 b を作製した後、この不活性部積層成形体 23 b 上に、内部導体パターン 22 が形成された複数のセラミックグリーンシート 21 を所定の枚数だけ積層して活性部積層成形体 23 a を積層し、この活性部積層成形体 23 a 上に、導電性ペーストが印刷されていないセラミックグリーンシート 21 を複数積層して上側の不活性部積層成形体 23 b を積層し、積層成形体 23 を作製しても良い。

尚、積層成形体 23 の製造方法については特に限定されるものではなく、セラミックグリーンシート 21 と内部導体パターン 22 が積層された積層成形体 23

が得られれば良い。

次に、この積層成形体 2 3 を加熱を行いながら加圧を行い、積層成形体 2 3 を一体化し、柱状積層体成形体を得る。

また、加圧する方法としては、積層精度を向上させるという点で静水圧による加圧が望ましく、その圧力は、20～120 MPa であることが望ましい。

一体化された柱状積層体成形体は所定の大きさに切断された後、大気中において 400～800℃で 5～40 時間の脱脂を行ない、この後、900～1200℃において 2～5 時間で本焼成が行われ、図 4 に示すような柱状積層体 3 を得る。この柱状積層体 3 は、セラミック層（圧電体層）1 と内部電極 2 が交互に積層された活性部を有しており、その対向する側面には内部電極 2 の一辺が交互に露出している。

そして、一対の外部電極 4 に 0.1～3 kV/mm の直流電圧を印加し、柱状積層体を分極処理することによって、製品としての積層型電子部品が完成する。ここで、格子定数の比である  $c/a$  の分極前後の変化率が 0.5% 以下であることが重要である。 $c/a$  の変化率が 0.5% より大きいと、分極時に発生する応力により、内部電極 2 とセラミック層 1 との間で剥離が起こるためである。本発明では、分極時の応力による剥離を防止するため、 $c/a$  の変化率は 0.2% 以下であることがより望ましい。ここで、格子定数の比  $c/a$  は、XRD 回折パターンから面指数 (200) のピークより格子定数  $a$  を求め、同様に面指数 (002) のピークより格子定数  $c$  を求め、これらの値より  $c/a$  を求める。

以上のような製造方法を用いることにより、内部電極 2 とセラミック層 1 との界面の隙間を 2  $\mu$ m 以下とすることが可能となる。内部電極 2 とセラミック層 1 との隙間が 2  $\mu$ m より大きいと、高い電圧を印加した際に隙間からクラックが発生したり、長期間連続駆動を行うと隙間よりクラックが発生するため信頼性を低下させる。本発明の積層型電子部品は剥離を防止できるが、実際には工程での異物の混入により、一部に 2  $\mu$ m より大きな界面の隙間が発生することもあるが、2  $\mu$ m 以下の隙間の部分が活性部の 50% 以上あれば信頼性は確保できる。

つぎに、図 1 に示すように、柱状積層体 3 の内部電極 2 の端部が露出した側面に銀を主成分とする銀ガラスペーストを塗布し、500～900℃の最高温度か

ら、上記セラミック層1のキュリー温度 $t$  (°C) に対して $t/3$  (°C/分) 以下の速度で冷却する熱処理を行うことにより、外部電極4を形成する。これにより、内部電極2は互い違いに1層おきに外部電極4にそれぞれ接続される。

5 冷却の速度を $t/3$  (°C/分) より速くすると、内部電極2とセラミック層1との熱膨張係数の差から界面に応力が発生し、デラミネーションやクラックを発生させるためである。

特に、 $1.2t \sim 0.8t$  (°C) の温度内の冷却速度が $t/3$  (°C/分) 以下であることが望ましい。キュリー温度より高い温度ではセラミック層1が立方晶であり、キュリー温度より低い温度では菱面体晶若しくは正方晶となるため、結晶層の変化する温度域においては冷却速度を速くすると結晶層が変化することによる内部応力によりデラミネーションが発生しやすくなるためである。

ここで、内部電極2とセラミック層1との隙間を確認する手法として、超音波探傷による検査、若しくは破面のSEMを用いる。非破壊で容易に積層型電子部品の全体の隙間の分布を検査できるという点で超音波探傷を用いることが望ましいが、破面のSEMを観察することでも実際の隙間の大きさを確認できる。こ  
15 こで、断面を鏡面に仕上げてSEMにより観察を行うと、実際に隙間が存在していても内部電極2の延性により隙間に内部電極2が延びてしまうため、破面で観察することが重要である。超音波探傷による検査により、積層方向に垂直な面を観察することで得られる結果から、実質的に活性な部分において、 $2\mu\text{m}$ 以上の剥離の発生している部分とそうでない部分との面積比により剥離の割合を算出する。  
20

超音波探傷による検査では、一度に複数層の断面を観察してもよい。一般に、超音波探傷による検査では焦点深度を深くすると、感度が低くなるため、積層数が多く、高さが5mm以上あるものに関しては、積層方向に垂直に2～5mmの高さに切断、分割し、それぞれを超音波探傷による検査を行うことにより、剥離の割合を算出することが望ましい。駆動による応力や電界による応力、座屈による応力等が発生し、破壊の起点となり得易い部分の一部分、特には積層方向の上下部分近傍および、中央部近傍の少なくとも一部分に、内部電極2とセラミック層1との隙間が $2\mu\text{m}$ 以下である部分が、実質的に活性な部分の50%以上であればよい。  
25

さらに、上記形態では、図 3 に示したように、一つの積層成形体 2 3 により一つの柱状積層体を作製したが、一枚のセラミックグリーンシート 2 1 に複数の内部導体パターンを形成し、このセラミックグリーンシート 2 1 を複数積層して、多数の柱状積層体成形体を作製しうるマザーの積層成形体を作製し、この積層成形体を所定寸法で切断して、多数の図 2 に示すような柱状積層体成形体を一度に作製する積層型電子部品の製造方法に本発明を適用しても良いことは勿論である。

尚、本発明の積層型電子部品は、内部電極 2 とセラミック層 1 との界面の剥離を防止するため、積層断面に占める内部電極 2 の割合が高いほど好適である。特には、内部電極 2 の割合が 70% 以上である場合に好適に用いられる。

尚、本発明の積層型電子部品の製造方法は、積層型圧電トランス、積層型コンデンサ、積層型圧電アクチュエータ等の積層型電子部品の製造方法に好適に用いられる。特に高電界にて連続駆動される、圧電セラミックスを用いた積層型圧電アクチュエータにおいては、本発明の積層型電子部品の製造方法は好適に用いられる。

実施の形態 2.

本発明に係る実施の形態 2 の積層型圧電素子について以下に詳細に説明する。

図 6 A は、本実施の形態 2 の積層型圧電素子の構成を示す斜視図であり、図 6 B は、実施の形態 2 の積層型圧電素子の内部構造を示す分解斜視図であり、圧電体層と内部電極との積層状態を示している。

本実施の形態 2 の積層型圧電素子は、図 6 A, B に示すように、圧電体 1 1 と内部電極 1 2 とを交互に積層してなる積層体 1 3 の一対の対向する側面においてそれぞれ、一層おきに露出された内部電極 1 2 の端部と電氣的に導通するように外部電極 1 5 が接合されている。ここで、積層体 1 3 の積層方向の両端の層は、電極層を挟むことなく複数の圧電体 1 1 が積層されてなる層であり、その層には、動作時において電圧が印可されることはなく、伸び縮みしないので、不活性層 1 4 と呼ぶ。このように構成された本実施の形態 2 の積層型圧電素子を積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極 1 5 にリード線を半田により接続固定し、前記リード線を外部電圧供給部に接続すればよい。

圧電体 1 1 間に、銀—パラジウム等の金属材料からなる内部電極 1 2 が配され

た活性領域では、この内部電極 1 2 を通じて各圧電体 1 1 に所定の電圧が印加され、圧電体 1 1 が逆圧電効果により変位する。

これに対して、不活性層 1 4 は内部電極 1 2 が配されていない複数の圧電体 1 1 の層で

5 あるため、電圧を印加しても変位を生じない。

本実施の形態 2 の積層型圧電素子では、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径が、それ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きいことに特徴があり、それにより後述の特有の効果が得られる。ここで、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の領域とは、内部電極 1 2 と接している境界面の近傍の領域をいい、内部電極 1 2 の外周近傍にある領域も含む。

本実施の形態 2 では、特に内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $8\ \mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。

$1\ \mu\text{m}$  よりも小さいとサイズ効果により圧電変位量が小さくなる問題が発生すると同時に、曲げ強さいわゆる磁器強度が小さくなる。また、 $8\ \mu\text{m}$  を超えると、破壊モードが粒界破壊から粒内破壊へと変化することに起因して、曲げ強さいわゆる磁器強度が小さくなる。

また、本実施の形態 2 において、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最小結晶粒径が、それ以外の箇所の最小結晶粒径よりも大きくなるようにしてもよい。

ここで、最小結晶粒径を取り上げたのは、内部電極 1 2 と圧電体 1 1 の熱膨張差に起因する残留応力が集中するのは、内部電極 1 2 の界面における結晶粒子の中で、結晶粒子径の小さい結晶粒子であるからである。

本実施の形態 2 では、特に内部電極 1 2 に接する領域の最小結晶粒径が  $0.5\ \mu\text{m}$  以上  $5\ \mu\text{m}$  以下とするのが好ましい。 $0.5\ \mu\text{m}$  よりも小さいと、サイズ効果により圧電変位量が小さくなる問題が発生すると同時に、曲げ強さいわゆる磁器強度が小さくなり、 $5\ \mu\text{m}$  を超えると、破壊モードが粒界破壊から粒内破壊へと変化することに起因して、曲げ強さいわゆる磁器強度が小さくなるからである。

このような平均結晶粒径や最小結晶粒径を測定するに SEM（走査型電子顕微鏡）が用いられるが、具体的には、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径を測定する場合は、SEM で得られた画像上の内部電極 1 2 に対面する圧

電体 1 1 の結晶粒子の画像上に直線を引き、任意の箇所、計 5 0 個の結晶粒子を選び、各粒子における直線が横切った長さの平均値を平均結晶粒径として規定する。さらに、本発明では内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径以外の箇所の平均結晶粒径を規定しているが、その平均結晶粒径の測定も測定領域  
5 として内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 以外の異なった領域の任意の箇所で直線を引いて測定する以外は上述の測定と同様にして測定される。

なお、最小結晶粒径は、上述の 2 カ所（内部電極 1 2 に対面する圧電体の領域とそれ以外）を測定した平均結晶粒径と同じ画像箇所における結晶粒子の中から、最も結晶粒子径の小さいものとした。

10 本実施の形態 2 において、内部電極 1 2 と対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径を、それ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きくする方法として、製造過程において、内部電極 1 2 が焼結を開始する焼結開始温度を、圧電体 1 1 が焼結を開始する焼結開始温度より低温になるように、材料組成を選定する。

より具体的には、圧電体 1 1 と内部電極 1 2 との界面に、圧電体 1 1 が焼結を開始する焼結開始温度よりも低温で液相が形成できるように、例えば、電極ペースト中に、内部電極 1 2 を構成する金属の粉末とともに、その金属酸化物の粉末を加えて電極パターンを印刷する。  
15

このように、内部電極 1 2 が焼結を開始する焼結開始温度を、圧電体 1 1 が焼結を開始する焼結開始温度より低温にすることで、同時焼成の際、最初に内部電極 1 2 部分に液相が生成することになり内部電極 1 2 は焼結が進行する。  
20

さらに、内部電極 1 2 が焼結する際に、液相が生成することで、圧電体 1 1 と内部電極 1 2 とが液相焼結するようにした。

すなわち、電極界面に積極的に液相が形成されると同時に、内部電極 1 2 と接する部分の圧電体磁器の焼結が進行して電極界面から磁器粒径の小さい部分が焼結進行により消滅して、内部電極 1 2 に接する部分の磁器粒径が大きくなり、電極界面の密着が強固になる。  
25

また、上述した製造方法により、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最小結晶粒径も他の部分よりも大きくすることができる。但し、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最小結晶粒径を大きくするためには、電極が焼結する際に形成さ

れた液相が圧電体 1 1 に拡散する必要があるため、この液相形成温度で、焼成温度を保持した後、圧電体 1 1 が焼結する温度にする。

本実施の形態 2 では、内部電極 1 2 中の金属組成物は V I I I 族金属および／または I b 族金属を主成分とすることが望ましい。これらの材料は、上記の金属組成物は高い耐熱性を有するため、焼成温度の高い圧電体 1 1 と内部電極 1 2 を  
5 同時焼成することも可能である。

さらに、内部電極 1 2 中の金属組成物が、V I I I 族金属と I b 族金属を主成分としている場合、それらの比は、V I I I 族金属の含有量を M1（重量％）、I b 族金属の含有量を M2（重量％）としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$  を満足するように設定することが好ましい。  
10

これは、V I I I 族金属が 15 重量％を超えると、内部電極 1 2 の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極 1 2 が発熱する場合があるからである。また、内部電極 2 中の I b 族金属の圧電体 1 1 へのマイグレーションを抑制するために、V I I I 族金属が 0.001 重量％以上 15 重量％以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、0.1 重量％以上 10 重量％以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は 0.5 重量％以上 9.5 重量％以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は 2 重量％以上 8 重量％以下がさらに好ましい。  
15

ここで、I b 族金属が 85 重量％未満になると、内部電極 1 2 の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極 1 2 が発熱する場合がある。また、内部金属 1 2 中の I b 族金属の圧電体 1 1 へのマイグレーションを抑制するために、I b 族金属が 85 重量％以上 99.999 重量％以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、90 重量％以上 99.9 重量％以下が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は 90.5 重量％以上 99.5 重量％以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は 92 重量％以上 98 重量％以下がさらに好ましい。  
20  
25

上記の内部電極 1 2 中の金属成分の重量％を示す V I I I 族金属、I b 族金属は E P M A ( E l e c t r o n P r o b e M i c r o A n a l y s i s )

法等の分析方法で特定できる。

さらに、本発明の内部電極 1 2 中の金属成分は、V I I I 族金属が N i、P t、P d、R h、I r、R u、O s のうち少なくとも 1 種以上であり、I b 族金属が C u、A g、A u のうち少なくとも 1 種以上であることが好ましい。これは、近年における合金粉末合成技術において量産性に優れた金属組成であるからである。

さらに、内部電極 1 2 中の金属成分は、V I I I 族金属が P t、P d のうち少なくとも 1 種以上であり、I b 族金属が A g、A u のうち少なくとも 1 種以上であることが好ましい。これにより、耐熱性に優れ、比抵抗の小さな内部電極 1 2 を形成できる可能性がある。

さらに、内部電極 1 2 中の金属成分は、V I I I 族金属が N i であることが好ましい。これにより、耐熱性に優れた内部電極 1 2 を形成できる可能性がある。

さらに、内部電極 1 2 中の金属成分は、I b 族金属が C u であることが好ましい。これにより、熱伝導性に優れた内部電極 1 2 を形成できる可能性がある。

さらに、内部電極 1 2 中には、金属組成物とともに無機組成物を添加することが好ましい。これにより、内部電極 1 2 と圧電体 1 1 を強固に結合できる可能性がある。また、前記無機組成物が P b Z r O<sub>3</sub> - P b T i O<sub>3</sub> からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

さらに、圧電体 1 1 がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。これは、例えば、チタン酸バリウム (B a T i O<sub>3</sub>) を代表とするペロブスカイト型圧電セラミックス材料等で形成されると、その圧電特性を示す圧電歪み定数  $d_{33}$  が高いことから、変位量を大きくすることができ、さらに、圧電体 1 1 と内部電極 1 2 を同時に焼成することもできる。上記に示した圧電体 1 1 としては、圧電歪み定数  $d_{33}$  が比較的高い P b Z r O<sub>3</sub> - P b T i O<sub>3</sub> からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

さらに、圧電体 1 1 の焼成温度が 9 0 0 °C 以上 1 0 0 0 °C 以下であることが好ましい。これは、焼成温度が 9 0 0 °C 以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体 1 1 を作製することが困難になる。また、焼成温度が 1 0 0 0 °C を超えると、焼成時の内部電極 1 2 の収縮と圧電体 1 1 の収縮のずれから起因した応力が大きくなり、積層型圧電素子の連続駆動時にクラックが発生す

る可能性があるからである。

また、内部電極 1 2 中の組成のずれが焼成前後で 5 % 以下であることが好ましい。これは、内部電極 1 2 中の組成のずれが焼成前後で 5 % を超えると、内部電極 1 2 中の金属材料が圧電体 1 1 へのマイグレーションが多くなり、積層型圧電素子の駆動による伸縮に対して、内部電極 1 2 が追従できなくなる可能性がある。

ここで、内部電極 1 2 中の組成のずれとは、内部電極 1 2 を構成する元素が焼成によって蒸発、または圧電体 1 1 へ拡散することにより内部電極 1 2 の組成が変わる変化率を示している。

本実施の形態 2 の積層型圧電素子では、積層体の両方の側面においてそれぞれ、内部電極の端部は、1 つおきに露出されており、端部が露出されていない内部電極の端部は一方の側面から離れて内部に位置しているが、その内部に位置する端部に向かって溝が形成されてその溝に圧電体よりもヤング率の低い絶縁体が充填されていることが好ましい。このようにすると、このような積層型圧電素子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動させても、内部電極 1 2 の発熱を抑制することができる。

次に、本発明の積層型圧電素子の製法を説明する。

本発明の積層型圧電素子は、まず、 $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  等からなるペロブスカイト型酸化物の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP（フタル酸ジブチル）、DOP（フタル酸ジオチル）等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体 1 1 となるセラミックグリーンシートを作製する。

次に、銀-パラジウム等の内部電極 1 2 を構成する金属粉末に、酸化銀等の金属酸化物、バインダー及び可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって  $1 \sim 40 \mu\text{m}$  の厚みに印刷する。

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$  で焼成することによって積層体 1 3 が作製される。

このとき、不活性層 1 4 の部分のグリーンシート中に、銀-パラジウム等の内部電極 1 2 を構成する金属粉末を添加したり、不活性層 1 4 の部分のグリーンシートを積層する際に、銀-パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末および無機化合物とバインダーと可塑剤からなるスラリーをグリーンシート上に印刷することで、不活性層 1 4 とその他の部分の焼結時の収縮挙動ならびに収縮率を一致させることができるので、緻密な積層体を形成することができる。

なお、積層体 1 3 は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体 1 1 と複数の内部電極 1 2 とを交互に積層してなる積層体 1 3 を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

その後、積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極 1 2 と端部が露出しない内部電極 1 2 とを交互に形成して、端部が露出していない内部電極 1 2 と外部電極 1 5 間の圧電体部分に溝を形成して、この溝内に、圧電体 1 1 よりもヤング率の低い、樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。ここで、前記溝は内部ダイシング装置等で積層体 1 3 の側面に形成される。

外部電極 1 5 は構成する導電材はアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。

ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した（溶媒を飛散させた）シートの生密度を  $6 \sim 9 \text{ g/cm}^3$  に制御し、このシートを、柱状積層体 1 3 の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度で、且つ銀の融点（ $965^\circ\text{C}$ ）以下の温度で、しかも焼成温度（ $^\circ\text{C}$ ）の  $4/5$  以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極 1 5 を形成することができる。

なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、ネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極 1 2 を拡散接合させ、また、外部電極 1 5 中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極 1 5 と柱状積層体 1 3 側面とを部分的に接合させるという点から、 $550 \sim 700^\circ\text{C}$  が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$  が望

ましい。

焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができない。すなわち、外部電極15が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極15のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができず  
5 外部電極15が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。

一方、焼き付け温度が550℃よりも低い場合には、内部電極12端部と外部電極15の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部が形成されず、駆動時に内部電極12と外部電極15の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。  
10

なお、銀ガラス導電性ペーストのシートの厚みは、圧電体11の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50μm以下がよい。

次に、外部電極15を形成した積層体13をシリコーンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコーンゴム溶液を真空脱気することにより、積層体13の溝内部にシリコーンゴムを充填し、その後シリコーンゴム溶液から積層体13を引き上げ、積層体13の側面にシリコーンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び柱状積層体13の側面にコーティングした前記シリコーンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子が完成する。  
15  
20

そして、外部電極15にリード線を接続し、該リード線を介して一对の外部電極15に0.1～3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体13を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子を利用した積層型圧電アクチュエータが完成する。このようにして作製した積層型圧電アクチュエータにおいて、リード線  
25 線を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極15を介して内部電極12に電圧を印加すれば、各圧電体11は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

さらに、外部電極15の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板

が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を形成してもよい。この場合には、外部電極 15 の外面に導電性補助部材を設けることによりアクチュエータに大電流を投入して、高速で駆動させる場合であっても、大電流を導電性補助部材に流すことができ、外部電極 15 に流れる電流を低減できる。これにより、外部電極 15 が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているため、前記導電性接着剤にクラックが生じるのを防ぐことができる。

金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。

さらに、前記導電性補助部材を構成する導電性接着剤は銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。即ち、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材を形成することができる。さらに望ましくは、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

本発明の積層型圧電素子は以上の実施の形態 2 に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。

また、上記では、積層体 13 の対向する側面に外部電極 15 を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣設する側面に一对の外部電極を形成してもよい。

図 8 は、本発明に係る噴射装置を示すもので、収納容器 31 の一端には噴射孔 33 が設けられ、また収納容器 31 内には、噴射孔 33 を開閉することができるニードルバルブ 35 が收容されている。

噴射孔 33 には燃料通路 37 が連通可能に設けられ、この燃料通路 37 は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路 37 に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を開放すると、燃料通路 37 に供

給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

また、ニードルバルブ 35 の上端部は直径が大きくなっており、収納容器 31 に形成されたシリンダ 39 と摺動可能なピストン 41 となっている。そして、  
5 収納容器 31 内には、上記した圧電アクチュエータ 43 が収納されている。

このような噴射装置では、圧電アクチュエータ 43 が電圧を印加されて伸長すると、ピストン 41 が押圧され、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ 43 が収縮し、皿パネ 45 がピストン 41 を押し返し、噴射孔 33 が燃料通路 37  
10 と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

また、図 8 は、積層型圧電素子および噴射装置に関するものであるが、本発明は、図 8 に示す構成に限定されるものではない。例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、または、燃焼圧センサ、ノックセンサ、  
15 加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子、またこれらに示すもの以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、適用できることは言うまでもない。

### 実施の形態 3.

20 本発明に係る実施の形態 3 の圧電型電子部品は、実施の形態 1 と同様の構成を有する積層型圧電アクチュエータであって、実施の形態 1 とは製造工程の一部が異なっている。

尚、図 9 は、実施の形態 3 の積層型圧電アクチュエータの断面の一部を拡大して示しており、図 1 と同様の要素には同様の符号を付して示している。

25 ここで、圧電体層 1 の厚み、つまり、内部電極 2 間の距離は、小型化及び高い電界を印加するという点から好ましくは  $200\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $150\ \mu\text{m}$  以下に設定される。一方、圧電体層 1 の厚さは、圧電体層 1 に印加される電気エネルギーの飽和時間を短縮して駆動性を高めるという点から、好ましくは  $50\ \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $70\ \mu\text{m}$  以上に設定される。すなわち、積層数は 2

00層以上が好ましい。積層型圧電素子は電圧を印加して、より大きな変位量を得るために積層数を増加させる方法がとられるが、積層数を増加させた場合に圧電積層体3中の圧電体層1の厚みが厚すぎるとアクチュエータの小型化、低背化ができなくなり、一方、圧電積層体3中の圧電体層1の厚みが薄すぎると、上記  
5 の理由とともに絶縁破壊しやすいので、上述の範囲が好ましい。

尚、本実施の形態3における圧電体層1を構成する結晶粒子は、その平均粒径が5 $\mu$ m以下であることが好ましく、3 $\mu$ m以下がより望ましい。

そして、本実施の形態1の積層型圧電素子は、後述する製造方法で製造することにより、圧電体層1を構成する結晶粒子の、駆動前後の配向度fの変化率を  
10 5%以内とした点が重要である。特に、10<sup>9</sup>回以上の連続駆動を可能にするためには、配向度fの変化率が3%以内に抑えられていることがより好ましい。荷重150kgf、温度150℃、周波数50Hzの条件にて10<sup>9</sup>回以上の繰り返し駆動が可能な積層型圧電素子を噴射装置などに適用することにより、高い信頼性を有する噴射装置が得られる。

これに対して、圧電体層1を構成する結晶粒子の、駆動前後の配向度fの変化率  
15 率が5%よりも大きくなるような場合には、連続駆動での一様な圧電特性が得られないばかりか耐久時間も短くなる。

図10は、本発明の積層型圧電素子を製造するための工程の流れを示した図である。以下、本実施の形態3の積層型圧電素子の代表例である積層型圧電アクチュエータについてその製法を詳述する。  
20

本実施の形態3の積層型圧電素子の製造方法では、実施の形態1と同様にして、例えば、厚み50～250 $\mu$ mのセラミックグリーンシート21を作製する（図10A）。

本実施の形態3の製造方法において、圧電体層1をなす仮焼粉末である圧電粉末の平均粒径の好ましい範囲、及びグリーンシート21の厚さの好ましい範囲は、  
25 実施の形態1と同様である。

次に、実施の形態1と同様にして、所定の寸法に打ち抜かれたグリーンシート21の片面に、導体パターン22を形成する。この場合、本実施の形態2と同様にして、導体ペースト中にセラミック粉末を共材として混合することが望ましい。

次に、実施の形態1と同様にして、圧電積層成形体23を作製し、その圧電積層成形体は所定の大きさに切断された後、大気中において脱脂を行なった後、本焼成を行ない積層圧電体3を作製する。

尚、本実施の形態3において、焼成は、例えば、内部電極2中のAg比率を高めることを可能にし、低コスト化を図るために、1000℃以下、特に、980℃以下で行うことがより望ましい。

次に、実施の形態1と同様にして、圧電積層体3の端面にAg-ガラスを含む外部電極ペーストを塗布し、500～900℃の温度で熱処理して、図10に示すような外部電極4を形成する。この場合、熱処理の工程において、熱処理の最高温度からの冷却速度の好ましい範囲は、実施の形態1と同様である。

以上のようにして作製された積層型圧電素子を、図11に示す工程にしたがって分極処理する。

具体的には、温度100～400℃に加温したオイルバス中に浸漬し、この素子に形成された一対の外部電極4を介して、0.1～3kV/mmの直流電圧を印加して、圧電体層を構成する結晶粒子を十分に分極させる。

分極させた後、このまま印加電圧を保持した状態でキュリー一点以下、室温まで冷却する。そして、室温まで冷却した後、電界を下げる。このような分極処理することによって、実施の形態3の積層型圧電素子が完成する。

本実施の形態3の積層型圧電素子は、以上の工程を経て分極処理することが重要である。

通常、例えば、内部電極2にAgを含む場合には、焼成時に圧電体層側へ拡散する。Agが拡散すると圧電体層の磁器との相互拡散により、磁器中に酸素欠陥が形成される。酸素欠陥は連続駆動時に酸素空孔イオンとなり、圧電体層を構成するBサイト( $Zr$ 、 $Ti$ )イオンの変位方向に影響を与え、磁器の配向性が経時変化する。これに対して、本発明では、上述の条件にて十分な分極が行われているために磁器の配向性の経時変化が抑制される。

本実施の形態3では、分極させた後の冷却速度は、圧電体層のキュリー温度を $t$  (℃) としたとき、 $t/3$  (℃/分) 以下の条件で冷却することが好ましく、このような冷却速度に設定することにより、駆動前後の圧電特性の低下率をより

効果的に抑制できる。

ここで、圧電体層を構成する圧電体の格子定数の比である  $c/a$  における分極前後の変化率は 0.5% 以下であることが望ましい。 $c/a$  の変化率が 0.5% より大きいと、分極時に発生する応力により、内部電極 2 と圧電体層 1 との間で剥離が起こるためである。本実施の形態 3 では、分極時の応力による剥離を効果的に防止するため、 $c/a$  の変化率は 0.2% 以下であることがより望ましい。

ここで、格子定数の比  $c/a$  は、XRD 回折パターンから面指数 (200) のピークより格子定数  $a$  を求め、同様に面指数 (002) のピークより格子定数  $c$  を求め、これらの値より  $c/a$  を求める。

本実施の形態 3 では、以上のような製造方法を用いることにより、圧電体層 1 を構成する結晶粒子の、駆動前後の配向度の変化率を 5% 以内とすることが可能となる。

尚、本実施の形態 3 の積層型圧電素子の製造方法は、積層型圧電トランス、積層型コンデンサ、積層型圧電アクチュエータ等の積層型電子部品の製法に好適に用いられる。特に、高電界にて連続駆動される、圧電セラミックスを用いた積層型圧電アクチュエータにおいては、本発明の積層型圧電素子の製法は好適に用いられる。なお、駆動試験条件は、荷重 150 kgf、温度 150℃、周波数 50 Hz の条件にて繰り返しで  $10^9$  回以上とすることが望ましい。

以上のように構成された実施の形態 3 の積層型圧電素子を用いて、実施の形態 2 において説明したものと同様の噴射装置が実現できる。

以上の実施の形態 3 では、内部電極 2 を Ag-Pd で構成した例で説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、種々の材料を用いて内部電極 2 を構成できる。

しかしながら、内部電極 2 を構成する金属成分は V III 属金属、I b 属金属のうちのいずれか、または V III 属金属および I b 属金属の両方を主成分としたことが望ましい。特に、V III 属金属の含有量を M1 質量%、I b 属金属の含有量を M2 質量%としたとき、 $0.001 \leq M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 \leq 99.999$ 、 $M1 + M2 = 100$  質量% の関係を満足するように組成比を設定することが望ましく、特に、 $3 \leq M1 \leq 8$ 、 $92 \leq M2 \leq 97$  がより望ましい。

ここで、V I I I 属金属はN i、P t、P d、R h、I r、R u、O sのうち少なくとも1種、I b 属金属はC u、A g、A uのうち少なくとも1種であること、特に、V I I I 属金属がP t、P dのうち少なくとも1種、I b 属金属がA g、A uのうち少なくとも1種であること、さらには、V I I I 属金属がN iであること、または、I b 属金属がC uであることがより望ましい。

一方、本発明の内部電極の厚みは5  $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは4  $\mu$ m以下に設定する。

また、本発明の内部電極2は、無機成分を含有してなり、その無機成分の成分は圧電体層1と同じ成分であることが好ましく、さらには、この無機成分の平均粒径は、圧電体層1の平均粒径よりも小さいことが好ましい。

#### 実施例1.

実施例1では、図1に示す実施の形態1に係る積層型電子部品を作製して、内部電極とセラミック層の隙間の大きさを評価した。

本実施例1では、まず、  
チタン酸ジルコン酸鉛P b (Z r, T i) O<sub>3</sub>からなるキュリー温度300℃、粒径0.7  $\mu$ mの圧電体セラミックスの仮焼粉末と、ブチラール樹脂からなる有機バインダと、可塑剤とを混合したスラリーを作製し、スリップキャストリング法により、厚み150  $\mu$ mのセラミックグリーンシート21を作製した。

次に、このセラミックグリーンシート21の片面に、図2に示したように、内部電極2となる銀-パラジウムと、溶媒を含有する導電性ペーストをスクリーン印刷法により4  $\mu$ mの厚みに印刷し、内部導体パターン22を形成した。

そして、内部導体パターン22が形成されたセラミックグリーンシート21を30枚積層し、この積層体の上下面に、導電性ペーストを塗布していないセラミックグリーンシート21を5枚ずつ積層し、図3に示すような構造の積層成形体23を作製した。

次に、この積層成形体23を金型内に配置し、90℃で加熱を行いながら静水圧プレスにより100MPaの加圧を行い一体化した。

これを10mm×10mmの大きさに切断した後、800℃で10時間の脱バインダを行い、1130℃において2時間本焼成を行い、柱状積層体3を得た。

その後、活性部の対向する側面に、銀を主成分とするA g ガラスペーストを塗布し、750℃で1時間の加熱後、表1に示す冷却速度でそれぞれ熱処理を完了することにより外部電極4を形成した。

その後、正極及び負極の外部電極4に3 k V/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行うことにより積層型圧電素子を作製した。このときの格子定数の比 $c/a$ の変化率を表1に示す。

表1.

| No   | 冷却温度<br>(℃/分)  | $c/a$<br>変化率<br>(%) | 界面<br>の隙間<br>$\mu m$ | 間隔2<br>$\mu$ 以下<br>の割合<br>% | デラミ<br>ネーシ<br>ョンの<br>発生 |
|------|----------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| *1-1 | 150 (キュリー温度/2) | 0.60                | 2.8                  | 5                           | 有り                      |
| 1-2  | 100 (キュリー温度/3) | 0.45                | 1.6                  | 52                          | 無し                      |
| 1-3  | 50 (キュリー温度/6)  | 0.20                | 1.0                  | 71                          | 無し                      |
| 1-4  | 10 (キュリー温度/30) | 0.05                | 0.3                  | 86                          | 無し                      |
| 1-5  | 5 (キュリー温度/60)  | 0.05                | 0.3                  | 98                          | 無し                      |

この表1に示すように、本発明に係るNo. 1-2～1-5の試料では、内部電極と圧電体層は、隣接する2つの内部電極が対向する活性領域の50%以上の部分で、間隔が2  $\mu m$ 以下となるように近接しており、界面のデラミネーションの発生も見られなかった。これに対して、冷却速度が本発明の範囲外である試料No. 1-1では冷却速度が速いため界面の隙間が2.8  $\mu m$ と大きく、また、2  $\mu m$ 以下の部分が5%と少ないため、双眼顕微鏡による外観検査にてデラミネーションの発生が確認された。

#### 実施例2.

実施例2では、実施の形態2に係る積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製して評価した。

実施例2では、まず、平均粒径が0.4  $\mu m$ のチタン酸ジルコン酸鉛( $PbZrO_3-PbTiO_3$ )を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み150  $\mu m$ の圧電体11になるセラミックグリーンシートを作製した。

次に、セラミックグリーンシートの片面に、スクリーン印刷法により導電性ペーストを3  $\mu m$ の厚さに形成し、そのシートを300枚積層して、焼成した。焼

成は、800℃で保持した後に、1000℃で焼成した。ここで、導電性ペーストは、銀-パラジウム合金に酸化銀とバインダーを加えることにより作製されており、銀-パラジウム合金の組成比は任意に設定することができる。

5 焼成後、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ50 μm、幅50 μmの溝を形成した。

次に、平均粒径2 μmのフレーク状の銀粉末を90体積%と、残部が平均粒径2 μmのケイ素を主成分とする軟化点が640℃の非晶質のガラス粉末10体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計重量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、6.5 g/cm<sup>3</sup>であった。

10

そして、前記銀ガラスペーストのシートを積層体13の外部電極15面に転写し、650℃で30分焼き付けを行い、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極15を形成した。なお、この時の外部電極15の空隙率は、外部電極15の断面写真の画像解析装置を用いて測定したところ40%であった。

15

その後、外部電極15にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極15にリード線を介して3 kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。

20

得られた積層型圧電素子に170 Vの直流電圧を印加した結果、積層方向に45 μmの変位量が得られた。さらに、この積層型圧電素子に室温で0～+170 Vの交流電圧を150 Hzの周波数にて印加し駆動試験を行った。

次に、作製した表2、3の積層型圧電素子について、1×10<sup>9</sup>回駆動後の積層型圧電素子を3 mm×4 mm×3.6 mmに加工して、JIS R1601の4点曲げにて、曲げ強さを測定した。このとき、内部電極12の電極面が試験片の長手方向に略垂直になるようにしたところ、試験片はいずれも内部電極12と圧電体11の界面で破壊したのを確認した。

25

さらに、表2に示した試料について、それぞれSEMにより内部電極12に接

する圧電体 1 1 の平均結晶粒径とそれ以外の箇所の平均結晶粒径を測定して、曲げ強さとの関係を測定した。測定方法としては、SEM で得られた画像上の内部電極に対面する圧電体粒子の画像箇所に直線を引き、任意の箇所で、計 50 個の粒子を選び、各粒子における直線が横切った長さの平均値を平均結晶粒径とした。

- 5 さらに、その他の領域とは、内部電極に対面する圧電体以外の任意の画像箇所で直線を引き、計 50 個の粒子を選び、各粒子における直線が横切った長さの平均値を平均結晶粒径とした。

なお、最小結晶粒径は、平均結晶粒径を測定した同じ画像箇所における結晶粒子の中から、最も粒子径の小さいものとした。

- 10 比較のために、従来の製造方法により内部電極 1 2 に接する圧電体 1 1 の平均結晶粒径をその他の部分と同じか、それ以上にしたときの曲げ強さとの関係も記載した。

- また、表 3 に示した試料について、それぞれ SEM により内部電極 1 2 に接する圧電体 1 1 の最小結晶粒径および最大結晶粒径とそれ以外の箇所の最小結晶粒径および最大結晶粒径を測定して、曲げ強さとの関係を測定した。測定方法は表 2 と同様の方法を用いた。比較のために、内部電極 1 2 に接する圧電体 1 1 の最小結晶粒径および最大結晶粒径とそれ以外の箇所の最小結晶粒径および最大結晶粒径が略同じかそれ以上としたときの曲げ強さとの関係を示した。その結果を以下の表 2、3 に示す。

- 20 表 2.

| No    | 平均結晶粒径<br>1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均結晶粒径 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 曲げ強さ (MPa) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------|------------|
| * 2-1 | 0.4                              | 0.4                           | 34.3       |
| 2-2   | 1.0                              | 0.8                           | 84.6       |
| 2-3   | 1.9                              | 1.7                           | 90.2       |
| 2-4   | 2.7                              | 2.4                           | 92.4       |
| 2-5   | 3.8                              | 3.5                           | 103.6      |
| 2-6   | 5.7                              | 5.2                           | 99.6       |
| 2-7   | 8.0                              | 7.9                           | 83.0       |
| * 2-8 | 9.2                              | 9.8                           | 40.2       |

表 2 中の平均結晶粒径 1 は、圧電体内における内部電極近傍の平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表しており、平均結晶粒径 2 は、圧電体内における内部電極近傍を除

く部分の平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) をいう。

表 3.

| N o    | 最大結晶<br>粒径 1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 最小結晶<br>粒径 1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 最大結晶<br>粒径 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 最小結晶<br>粒径 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 曲げ強さ<br>MP a |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| * 2-9  | 1. 2                              | 0. 1                              | 1. 3                              | 0. 2                              | 34. 3        |
| 2-10   | 2. 4                              | 0. 5                              | 2. 3                              | 0. 3                              | 84. 6        |
| 2-11   | 2. 6                              | 1. 0                              | 2. 8                              | 0. 3                              | 90. 2        |
| 2-12   | 3. 1                              | 2. 7                              | 3. 0                              | 0. 3                              | 92. 4        |
| 2-13   | 4. 5                              | 3. 8                              | 4. 6                              | 0. 3                              | 103.<br>6    |
| 2-14   | 6. 2                              | 5. 0                              | 6. 8                              | 0. 2                              | 99. 6        |
| 2-15   | 8. 4                              | 4. 6                              | 8. 1                              | 0. 4                              | 83. 0        |
| * 2-16 | 10. 1                             | 5. 0                              | 11. 2                             | 5. 2                              | 40. 2        |

表 3 中の最大結晶粒径 1 は、圧電体内における内部電極近傍の最大結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表しており、最小結晶粒径 1 は、圧電体内における内部電極近傍の最小結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表している。

また、表 3 中の最大結晶粒径 2 は、圧電体内における内部電極近傍を除く部分の最大結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表しており、最小結晶粒径 2 は、圧電体内における内部電極近傍を除く部分の最小結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表している。

表 2 より、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径がそれ以外の箇所の平均結晶粒径よりも小さいか同じ場合には (試料 N o. 2-1、2-8)、曲げ強度を充分得ることができないが、内部電極 1 1 に対面する圧電体 1 1 の平均結晶粒径がそれ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きくすることで (試料 N o. 2-2~2-7)、曲げ強さが向上することが確認できる。

また、表 3 より、いずれの試料も内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最大結晶粒径は、それ以外の箇所の最大結晶粒径と比較しても略同じか、それ以上の大きさとなっている。しかし、これを最小結晶粒径同士で比較した場合、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最小結晶粒径が、それ以外の箇所の最小結晶粒径よりも小さい場合には十分な曲げ強さが得られていないのに対して (試料 2-9、2-16)、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最小結晶粒径が、それ以外の箇所の最小結晶粒径よりも大きくすることで曲げ強さが向上することが確認できる (試料 2-10~2-14)。

また、表 3 より、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の最小結晶粒径を 0. 5  $\mu\text{m}$  以上 5  $\mu\text{m}$  以下にすることで曲げ強さが向上することが確認できる。

5 いずれにせよ、試験片はいずれも内部電極 1 2 と圧電体 1 1 界面で破壊したことから、内部電極 1 2 に対面する圧電体 1 1 の結晶粒径（平均結晶粒径、最小結晶粒径）が、それ以外の箇所の結晶粒径（平均結晶粒径、最小結晶粒径）よりも大きくすることで、内部電極 1 2 と圧電体 1 1 との界面の密着強度が向上することが確認できる。

### 実施例 3.

10 次に、実施の形態 2 に関係した実施例 3 として、異なる内部電極 1 2 の材料組成からなる積層型圧電素子を作製して、実施例 2 と同様の条件で電極に接する圧電体の最小結晶粒径および最大結晶粒径とそれ以外の箇所の最小結晶粒径および最大結晶粒径を測定して、曲げ強さとの関係性を評価した。その結果を表 4 に示す。  
15 なお、各試料の変位量の変化率も併せて測定した。変化率としては、各試料の積層型圧電素子が駆動回数  $1 \times 10^9$  回に達した時の変位量（ $\mu\text{m}$ ）と、連続駆動を開始する前の積層型圧電素子初期状態の変位量（ $\mu\text{m}$ ）とを比較して、変位量と積層型圧電素子の劣化の度合いを調べたものである。その結果も併せて表 4 に示す。

表 4 ( 1 )

| No   | P d の量<br>(重量%) | P t の量<br>(重量%) | A g の量<br>(重量%) | 他の内部電極金<br>属 (重量%) |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 3-17 | 0               | 0               | 100             | 0                  |
| 3-18 | 0.001           | 0               | 99.999          | 0                  |
| 3-19 | 0.01            | 0               | 99.99           | 0                  |
| 3-20 | 0.1             | 0               | 99.9            | 0                  |
| 3-21 | 0.5             | 0               | 99.5            | 0                  |
| 3-22 | 1               | 0               | 99              | 0                  |
| 3-23 | 2               | 0               | 98              | 0                  |
| 3-24 | 4               | 1               | 95              | 0                  |
| 3-25 | 5               | 0               | 95              | 0                  |
| 3-26 | 8               | 0               | 92              | 0                  |
| 3-27 | 9               | 0               | 91              | 0                  |
| 3-28 | 9.5             | 0               | 90.5            | 0                  |
| 3-29 | 10              | 0               | 90              | 0                  |
| 3-30 | 15              | 0               | 85              | 0                  |
| 3-31 | 20              | 0               | 80              | 0                  |
| 3-32 | 30              | 0               | 70              | 0                  |
| 3-33 | 0               | 0               | 0               | Cu100%             |
| 3-34 | 0.1             | 0               | 0               | Cu99.9%            |
| 3-35 | 0               | 0               | 0               | Ni100%             |

表 4 (2)

| N o  | 平均粒径 1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均粒径 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 変位量変化率<br>(%) | 曲げ強さ<br>(MPa) |
|------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| 3-17 | 駆動中にマイグレーションで破壊             |                             |               | —             |
| 3-18 | 4.2                         | 3.5                         | 0.7           | 96.8          |
| 3-19 | 4.2                         | 3.6                         | 0.7           | 97.1          |
| 3-20 | 4.1                         | 3.6                         | 0.4           | 98.0          |
| 3-21 | 4.0                         | 3.6                         | 0.2           | 99.8          |
| 3-22 | 4.0                         | 3.6                         | 0.2           | 100.4         |
| 3-23 | 3.9                         | 3.6                         | 0             | 102.5         |
| 3-24 | 3.8                         | 3.5                         | 0             | 105.1         |
| 3-25 | 3.8                         | 3.5                         | 0             | 107.2         |
| 3-26 | 3.7                         | 3.4                         | 0             | 104.2         |
| 3-27 | 3.6                         | 3.4                         | 0.2           | 100.7         |
| 3-28 | 3.5                         | 3.3                         | 0.2           | 99.2          |
| 3-29 | 3.4                         | 3.3                         | 0.4           | 98.2          |
| 3-30 | 3.3                         | 3.2                         | 0.7           | 97.2          |
| 3-31 | 2.7                         | 2.5                         | 0.9           | 90.5          |
| 3-32 | 2.5                         | 2.3                         | 0.9           | 90.3          |
| 3-33 | 3.8                         | 3.5                         | 0.2           | 102.1         |
| 3-34 | 3.8                         | 3.5                         | 0             | 103.1         |
| 3-35 | 3.7                         | 3.4                         | 0.4           | 100.9         |

表 4 中の平均粒径 1 は、圧電体内における内部電極近傍の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表しており、平均粒径 2 は、圧電体内における内部電極近傍を除く部分の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を表している。

- 5 また、表 4 中の変位量変化率は、初期状態の変位量に対する連続駆動試験後の変位量の変化を表している。

表 4 より、試料 N o. 3-17 の内部電極 12 を銀 100% にした場合は、シルバーマイグレーションにより積層型圧電素子は破損して連続駆動が不可能となった。また、試料 N o. 3-17 以外は、内部電極 12 に対面する圧電体 11 の平均粒径がそれ以外の箇所の圧電体 11 の平均結晶粒径よりも大きく形成されているが、試料 N o. 3-31、3-32 は内部電極 12 中の金属組成物において V I I I 族金属の含有量が 15 重量% を超えており、また、I b 族金属の含有量が 85 重量% 未満であるため、連続駆動によって劣化が発生するので、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下することがわかる。従って、この場合の曲げ強さについても低くなっていることもわかる。

10

15

これに対して、No. 3-18~3-30および33~35は、内部電極12  
に対面する圧電体11の平均粒径がそれ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きく  
形成され、しかも、内部電極12中の金属組成物がV I I I 属金属の含有量をM  
1質量%、I b 属金属の含有量をM2質量%としたとき、 $0 \leq M1 \leq 15$ 、 $85$   
5  $\leq M2 \leq 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ 質量%を満足する金属組成物を主成分とす  
るために、十分な曲げ強さを得て内部電極12と圧電体11との密着性を向上さ  
せることができるとともに、内部電極12の比抵抗を小さくでき、連続駆動させ  
ても内部電極12で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層  
型アクチュエータを作製できることがわかる。

10       なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱  
しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

実施例4.

チタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr, Ti)O_3$ からなるキュリー温度 $300^\circ C$ 、  
粒径 $0.7 \mu m$ の圧電粉末と、ブチラル樹脂からなる有機バインダと、可塑剤  
15 とを混合したスラリーを作製し、スリップキャストリング法により、厚み $150$   
 $\mu m$ のグリーンシートを作製した。

このグリーンシートの片面に、図2に示したように、内部電極となる $Ag-Pd$   
成分で所定組成を有する金属粉末と、有機樹脂および溶媒を含有する導体ペー  
ストをスクリーン印刷法により $4 \mu m$ の厚みに印刷し、導体パターンを形成した。  
20 次に、導体パターンが形成されたグリーンシートを30枚積層し、この積層体の  
上下面に、導電性ペーストを塗布していないグリーンシートを5枚ずつ積層し、  
図2に示すような構造の積層成形体を作製した。

次に、この積層成形体を金型内に配置し、 $90^\circ C$ で加熱を行いながら静水圧プ  
レスにより $100 MPa$ の加圧を行い一体化した。

25       これを $10 mm \times 10 mm$ の大きさに切断した後、 $800^\circ C$ で10時間の脱  
バインダを行い、 $1130^\circ C$ において2時間本焼成を行い、圧電積層体を得た。  
こうして作製した圧電積層体を構成する圧電体層の厚みは $120 \mu m$ 、内部電極  
の厚みは $3 \mu m$ であった。焼成での降温はキュリー温度を $t$ とした時に、最高温  
度から $t/3$  ( $^\circ C/分$ ) の速度で行った。

その後、活性部の対向する側面に、銀を主成分とするA g ガラスペーストを塗布し、750℃で1時間の加熱後、表5に示す冷却速度でそれぞれ熱処理を完了することにより外部電極を形成した。

その後、温度400℃に設定して加温したオイルバス中に浸漬し、この素子の  
5 一対の外部電極に3kV/mmの直流電圧を1時間印加し、圧電体層を構成する結晶粒子が十分に分極した後、このまま印加電圧を保持した状態でキュリー点以下、室温まで冷却することにより積層型圧電素子を作製した。また、結晶粒子の配向度は分極直後と10<sup>9</sup>回の駆動試験後にX線回折法により求めた。このときの格子定数の比c/aの変化率を表5に示した。実効的な圧電歪定数の評価は、  
10 防震台上に固定した積層型圧電素子試料に対し積層方向に150kgfの予荷重を加えた状態で、0~200Vの電圧を印加し、その時の積層型圧電素子試料の全長の変化量を測定し、この変化量を積層数および印加電圧で除することにより算出した。キュリー温度は、圧電磁器の静電容量の温度特性を測定して求めた。高温耐久試験は、高温槽を用いて、150kgfの荷重を印加した状態で、温度  
15 150℃、周波数50Hzの条件にて10<sup>9</sup>回までの繰り返し駆動を行った。

一方、上記の積層型圧電素子を、従来の分極処理を経て作製したものを比較例とした。結晶粒子径は電子顕微鏡観察により求めた。

表5.

| No   | 内部電極の組成 | 分極条件 | 平均粒径<br>μm | 配向度<br>変化率<br>(%) | 実効圧電<br>歪定数<br>d <sub>33</sub><br>pm/V | キュリー<br>温度<br>℃ | 高温耐<br>久試験<br>10 <sup>19</sup><br>回 |
|------|---------|------|------------|-------------------|--|-----------------|-------------------------------------|
| *4-1 | 95/5    | 2    | 2.5        | 7                 | 880                                    | 331             | ○                                   |
| 4-2  | 95/5    | 1    | 2.0        | 3                 | 870                                    | 330             | ◎                                   |
| 4-3  | 95/5    | 1    | 2.5        | 4                 | 880                                    | 330             | ◎                                   |
| 4-4  | 95/5    | 1    | 3.0        | 5                 | 890                                    | 330             | ◎                                   |
| 4-5  | 85/15   | 1    | 2.5        | 4                 | 910                                    | 330             | ◎                                   |
| 4-6  | 90/10   | 1    | 2.5        | 4                 | 900                                    | 331             | ◎                                   |

この表5から、本発明の分極処理を行い、圧電体層を構成する結晶粒子の、駆  
20 動前後の配向度の変化率が5%以内であった試料No. 4-2~4-6では、本発明の駆動試験条件においても、連続駆動後の変位量が10%以内で良好な結果であった。

これに対して、駆動前後の配向度の変化率が5%より大きかった試料No. 4-1では、連続駆動後の変位量が10%を超え15%であった。

#### 産業上の利用の可能性

- 5      本発明によれば、セラミック層と内部電極の間のデラミネーションを抑えることができる積層型電子部品とその製造方法を提供することができ、耐久性に優れた積層型圧電素子および噴射装置を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の対向する2つの側面に形成された一対の外部電極とを備え、
  - 5 前記内部電極は、前記2つの側面のうちの一方の側面においてその側面に形成された前記外部電極に接続された第1内部電極と、前記第1内部電極の間に位置し、他方の側面においてその側面に形成された前記外部電極に接続された第2内部電極からなっており、  
前記内部電極と前記圧電体層は、前記第1内部電極と前記第2内部電極が対向する活性領域の50%以上の部分で間隔が2 $\mu$ m以下となるように近接して重なっていることを特徴とする積層型電子部品。  
10 2. 前記圧電体層を構成する結晶粒子の配向度の変化率が5%以内であることを特徴とする請求項1記載の積層型電子部品。  
3. 前記圧電体層の結晶粒子の平均粒径が5 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項2に記載の積層型電子部品。  
15 4. 圧電体層の厚みが200 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項3に記載の積層型電子部品。  
5. 前記内部電極の厚みが5 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層型電子部品。  
20 6. 前記内部電極にその主成分である金属とは別に無機成分を含み、その無機成分の平均粒径が、前記圧電体層の結晶粒子の平均粒径よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の積層型電子部品。  
7. セラミック層と内部電極とを交互に積層してなる柱状積層体を作製する工程と、  
25 該柱状積層体を所望の寸法に加工する工程と、  
該柱状積層体を熱処理する工程と、  
該柱状積層体の側面に、導電性ペーストを塗布する工程と、  
該導電性ペーストを熱処理し、前記内部電極と一層おきに交互に接続される一対の外部電極を作製する工程と、

前記外部電極に電圧を印加し、格子定数の比である  $c/a$  の変化率が 0.5% 以下となるように分極処理を行う工程とを具備することを特徴とする積層型電子部品の製造方法。

5 8. 前記導電性ペーストを熱処理する工程において、熱処理の最高温度からの冷却速度が、前記セラミック層のキュリー温度を  $t$  (°C) としたとき、 $t/3$  (°C/分) 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の積層型電子部品の製造方法。

10 9. 前記導電性ペーストを熱処理する工程において、熱処理からの冷却時に、前記セラミック層のキュリー温度を  $t$  (°C) としたとき、 $1.2t \sim 0.8t$  の温度域の冷却速度が  $t/3$  (°C/分) 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の積層型電子部品の製造方法。

10. 圧電体と内部電極とが交互に積層されてなる積層体を含む積層型圧電素子において、前記圧電体の前記内部電極に接する部分の平均結晶粒径が、それ以外の箇所の平均結晶粒径よりも大きいことを特徴とする積層型圧電素子。

15 11. 圧電体と内部電極とが交互に積層されてなる積層体を含む積層型圧電素子において、前記圧電体の前記内部電極に接する部分の最小結晶粒径が、それ以外の箇所の最小結晶粒径よりも大きいことを特徴とする積層型圧電素子。

12. 前記内部電極に接する部分の圧電体の最小結晶粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の積層型圧電素子。

20 13. 前記内部電極の主成分は、V I I I 族金属及び／又は I b 族金属である特徴とする請求項 10 に記載の積層型圧電素子。

25 14. 前記内部電極は V I I I 族金属と I b 族金属を含み、その組成比が、V I I I 族金属の含有量を  $M1$  (質量%)、I b 族金属の含有量を  $M2$  (質量%) としたときに、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$  を満足するように設定されたことを特徴とする請求項 13 に記載の積層型圧電素子。

15. 前記 V I I I 族金属は Ni、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os からなる群から選択された少なくとも 1 種以上からなり、I b 族金属が Cu、Ag、Au からなる群から選択された少なくとも 1 種以上からなることを特徴とする請求項 14 に記載の積層型圧電素子。

16. 前記V I I I族金属がP t、P dのうち少なくとも1種以上であり、I b族金属がA g、A uのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項15に記載の積層型圧電素子。
17. 前記V I I I族金属がN iであることを特徴とする請求項15に記載の積層型圧電素子。
18. 前記I b族金属がC uであることを特徴とする請求項15に記載の積層型圧電素子。
19. 前記内部電極は、前記主成分の他にさらに無機組成物を含むことを特徴とする請求項13に記載の積層型圧電素子。
20. 前記無機組成物がP b Z r O<sub>3</sub>-P b T i O<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項19に記載の積層型圧電素子。
21. 前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項10に記載の積層型圧電素子。
22. 前記圧電体がP b Z r O<sub>3</sub>-P b T i O<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項21に記載の積層型圧電素子。
23. 前記積層体の焼成温度が900℃以上1000℃以下であることを特徴とする請求項10に記載の積層型圧電素子。
24. 前記内部電極中の組成のずれが焼成前後で5%以下であることを特徴とする請求項10に記載の積層型圧電素子。
25. 前記内部電極は、交互に積層された第1内部電極と第2内部電極を含み、前記積層体の第1側面において、前記第1内部電極の端部は露出される一方、第2内部電極の端部は前記第1側面から離れていて、その第1側面から前記第2内部電極の端部に向かって溝が形成されており、  
前記第1側面と対向する前記積層体の第2側面において、前記第2内部電極の端部は露出される一方、第1内部電極の端部は前記第2側面から離れていて、その第1側面から前記第1内部電極の端部に向かって溝が形成されており、  
前記溝にはそれぞれ前記圧電体よりもヤング率の低い絶縁体が充填されていることを特徴とする請求項10に記載の積層型圧電素子。

1/10

図 1

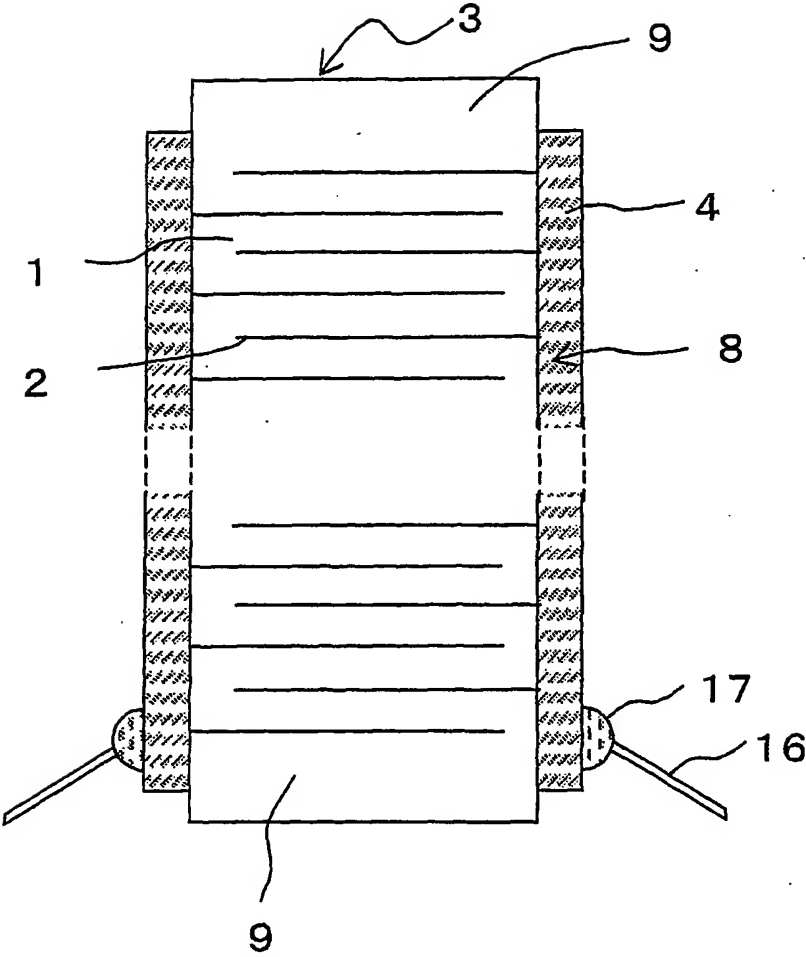


図 2

2/10

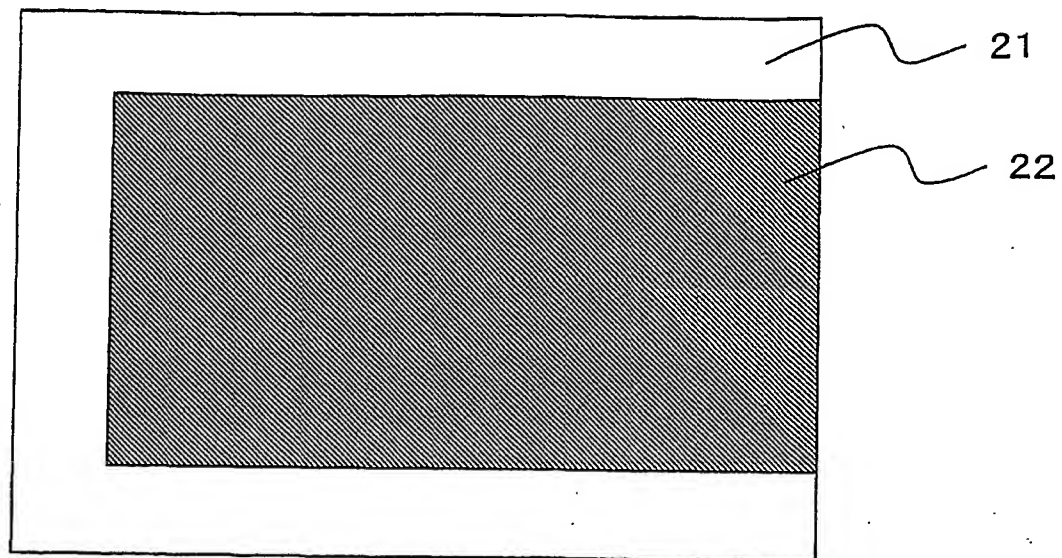


図 3

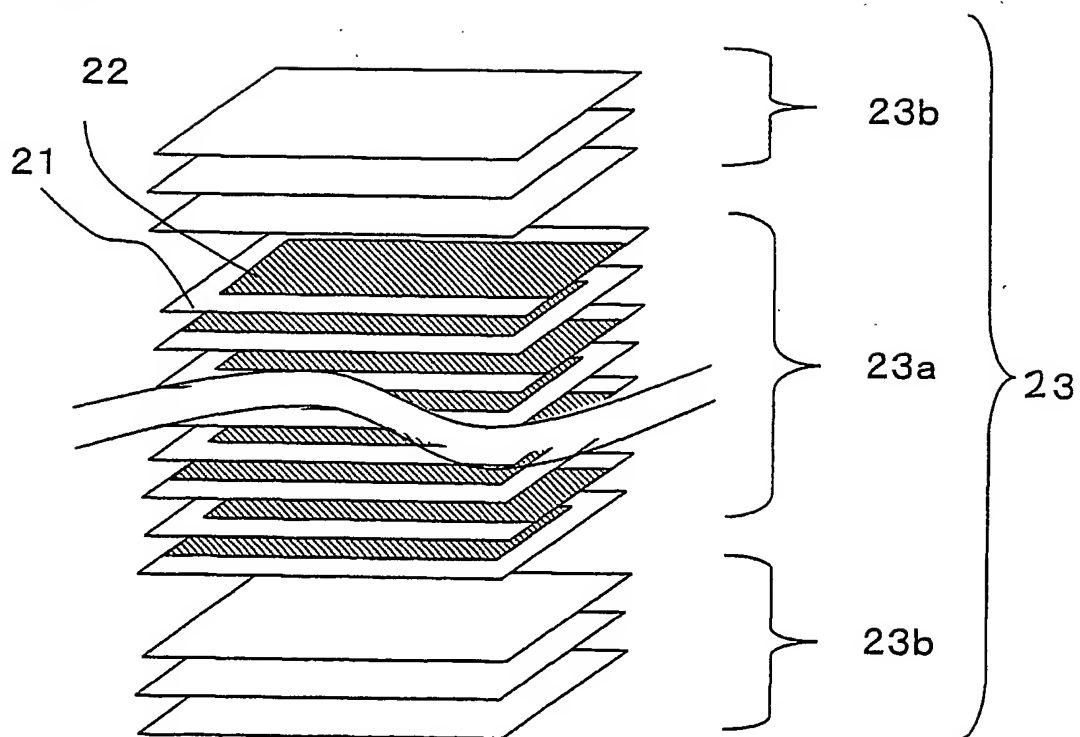
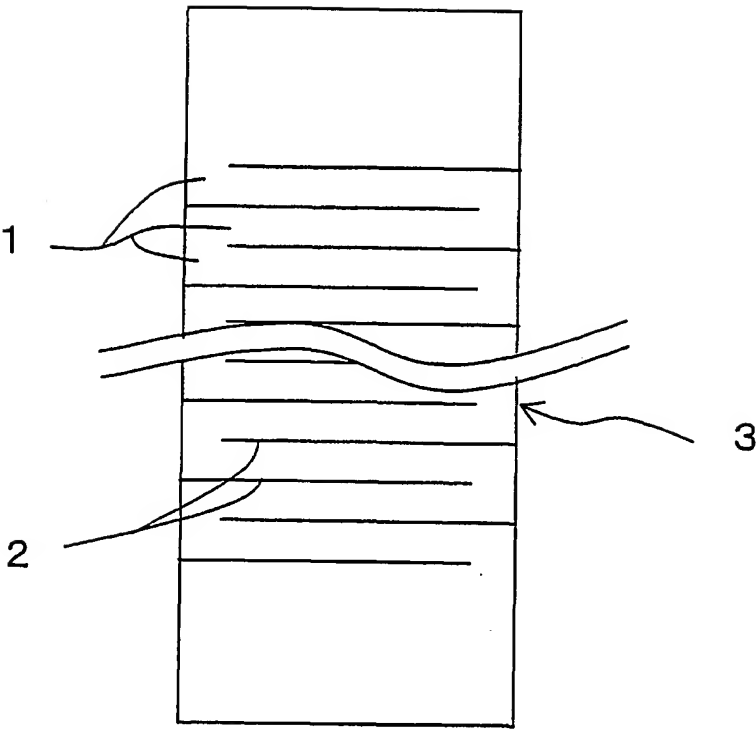
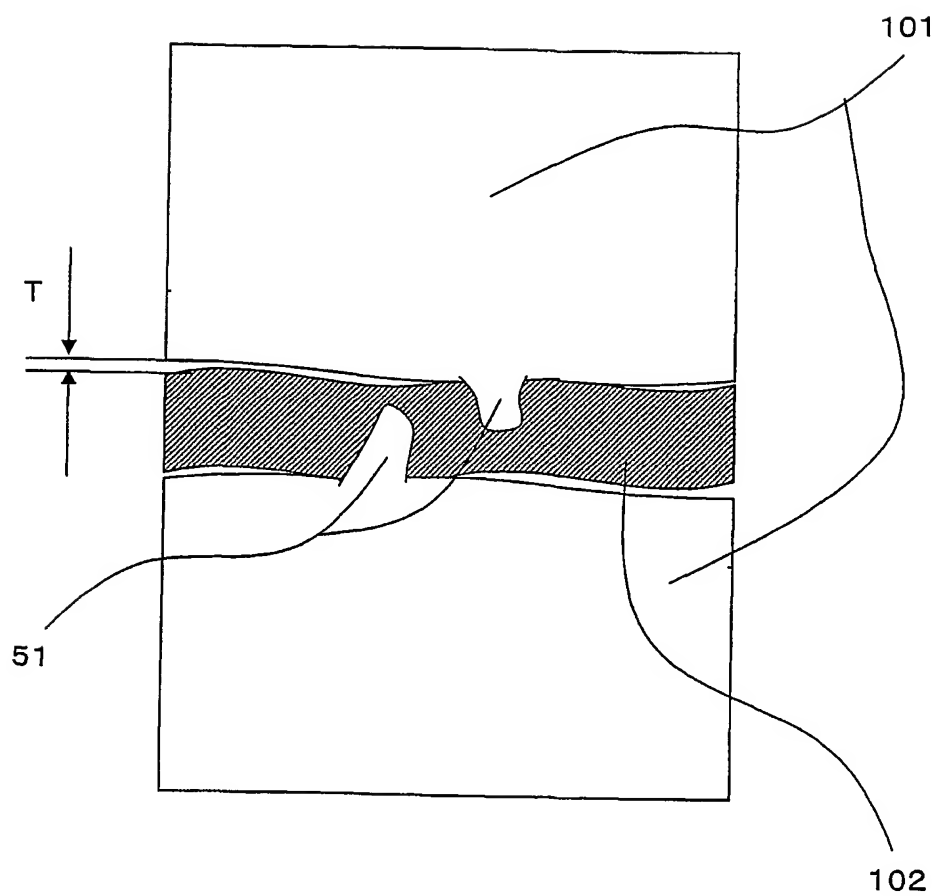


図 4



4/10

図5



5/10

図 6 A

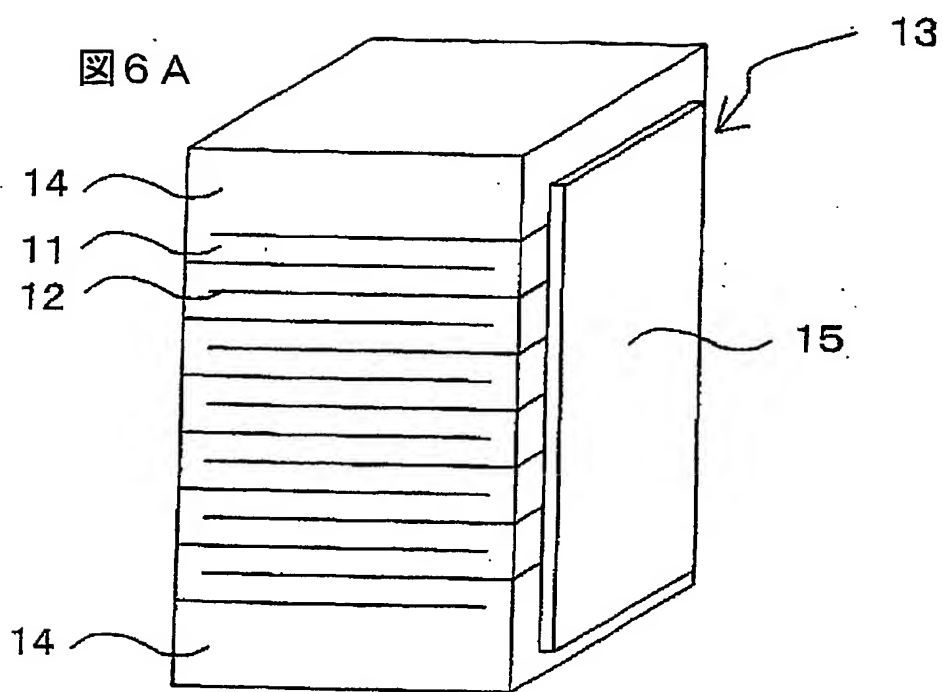
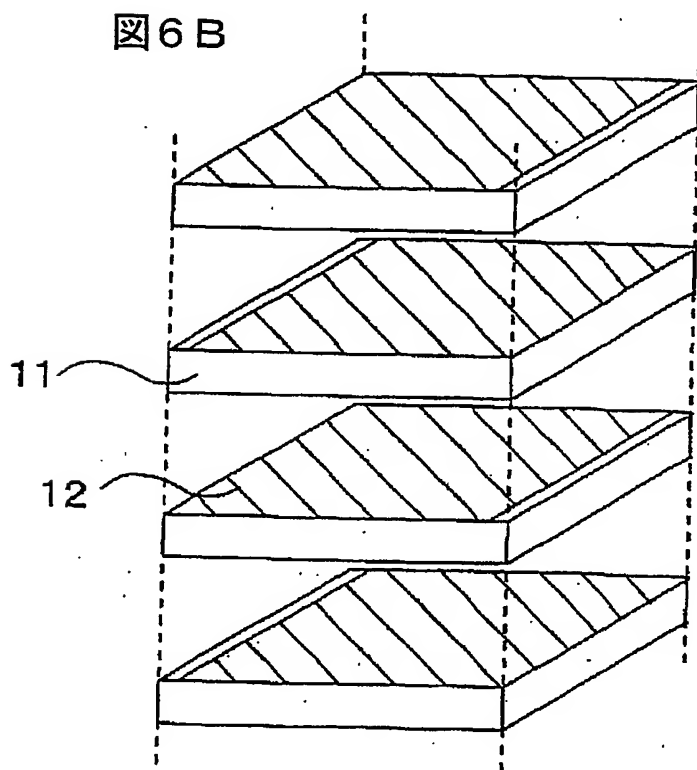
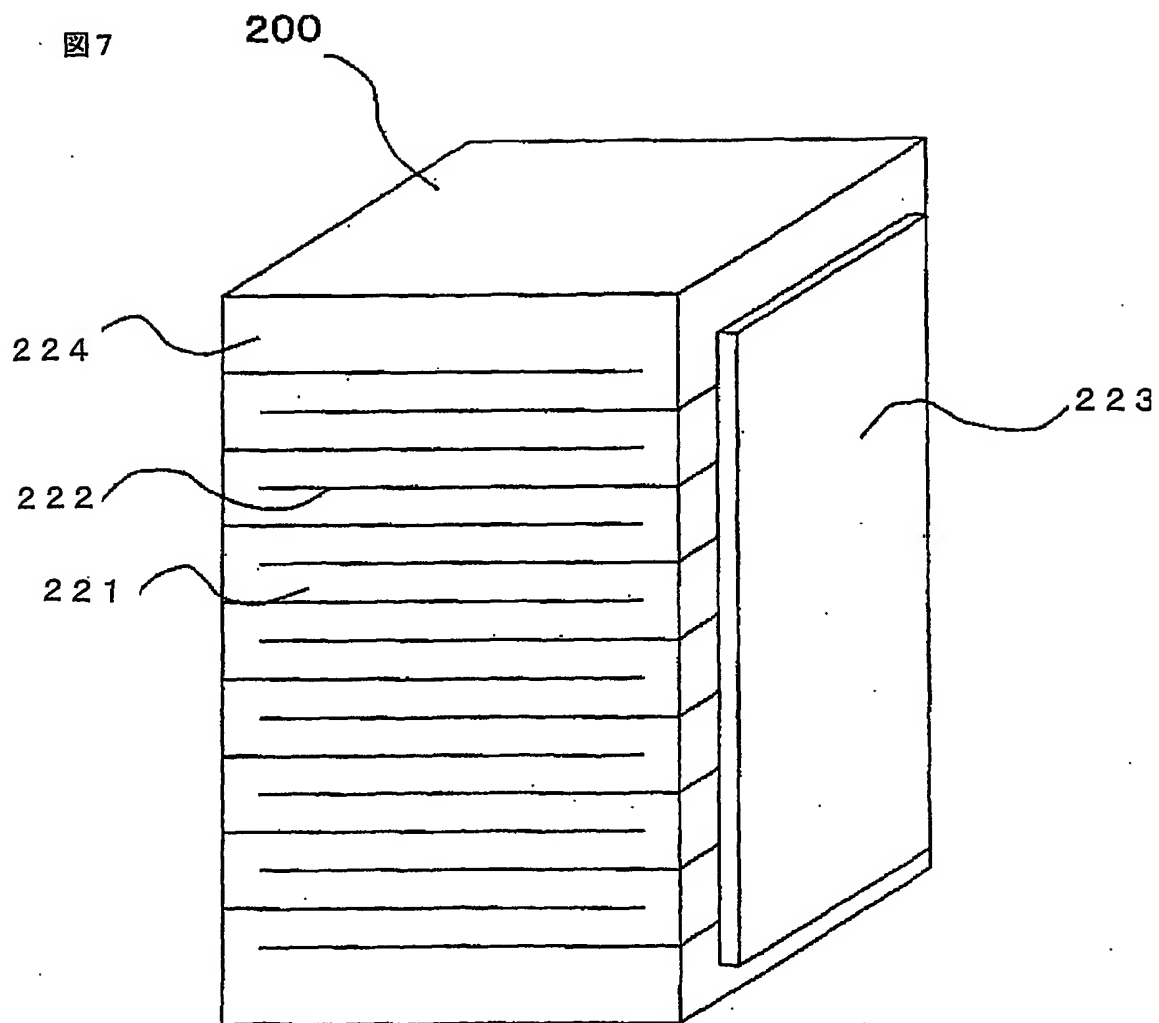


図 6 B

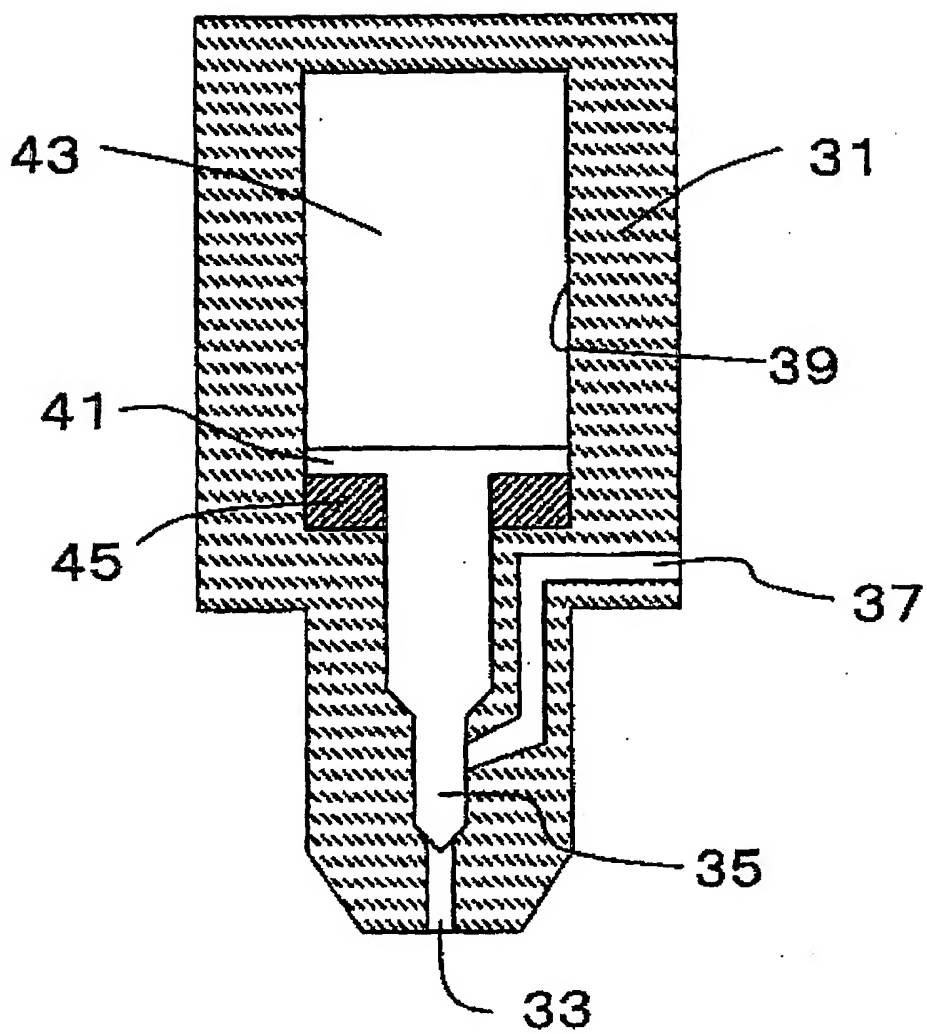


6/10



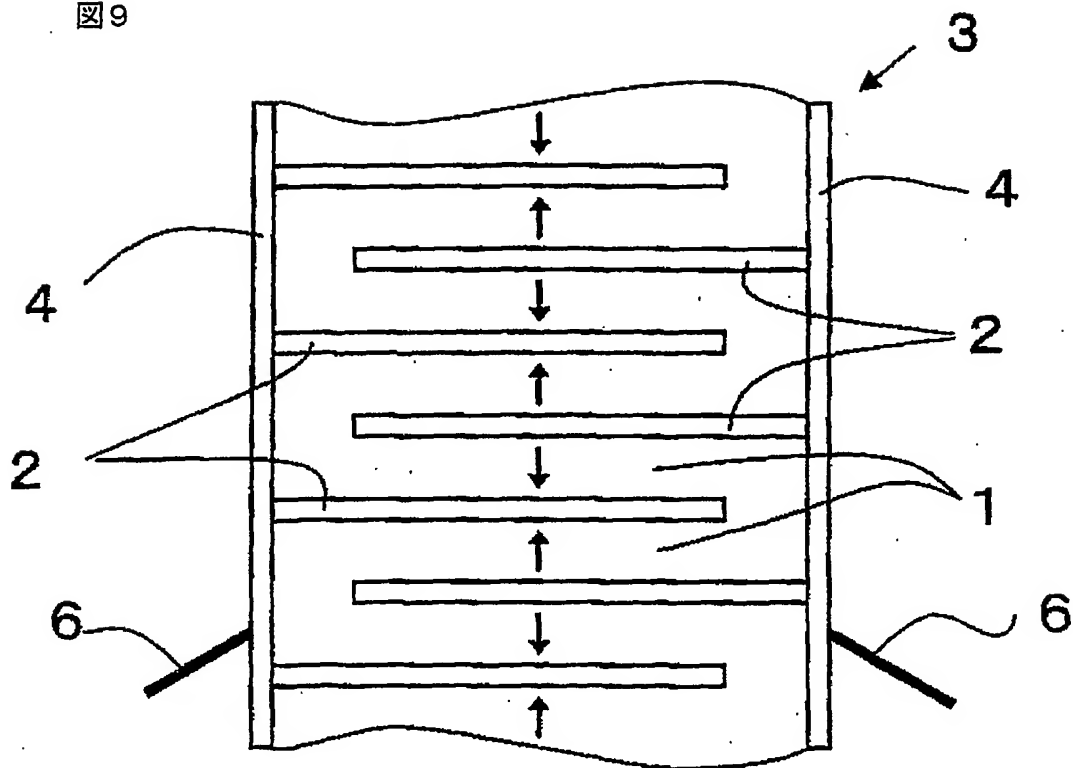
7/10

図 8



8/10

図9



9/10

図10A



図10B

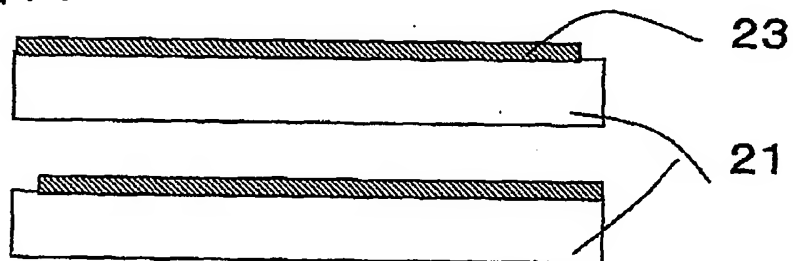
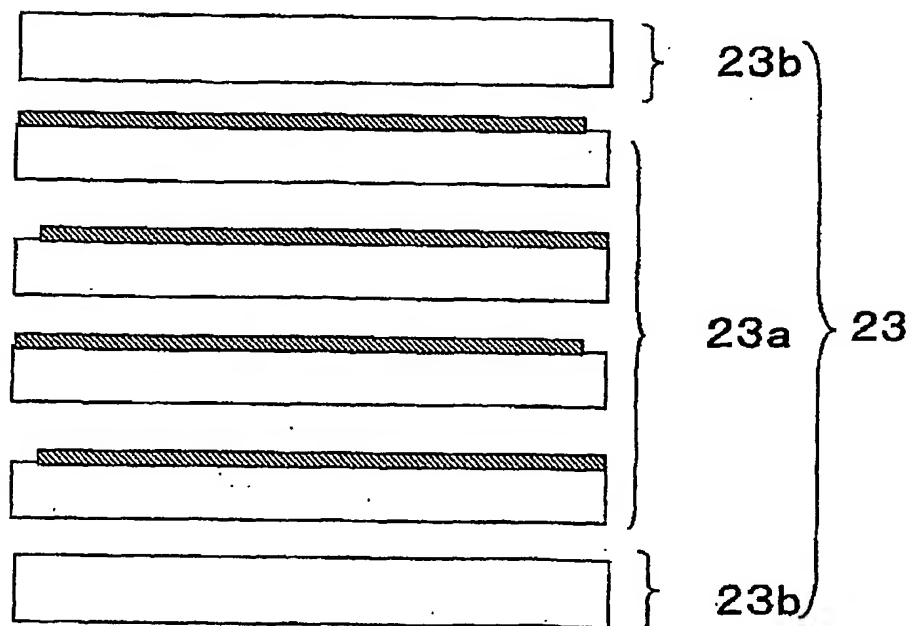
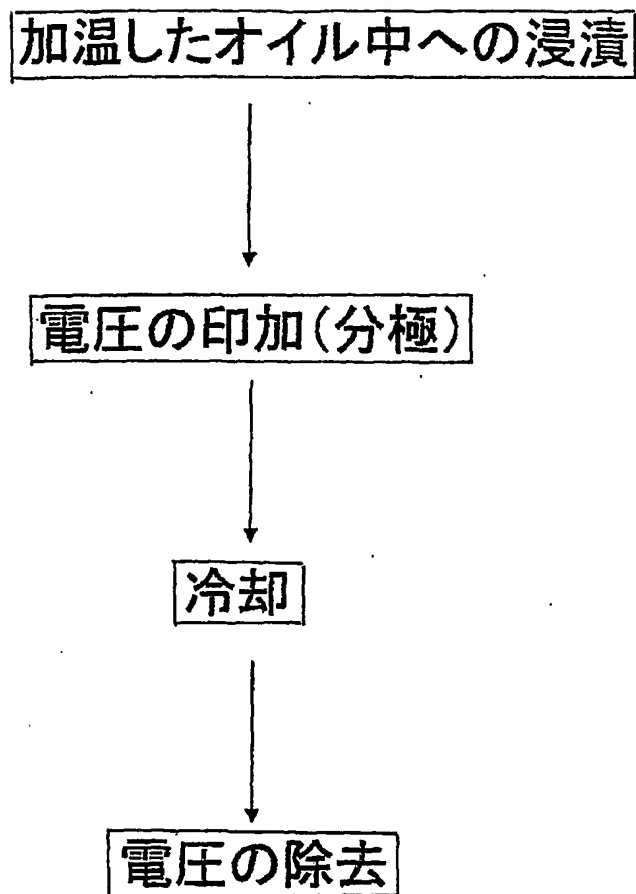


図10C



10/10

図 11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011130

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L41/09, 41/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L41/09, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>A    | JP 2003-197991 A (Kyocera Corp.),<br>11 July, 2003 (11.07.03),<br>Page 3, left column, line 34 to page 4, right<br>column, line 40; Fig. 1<br>(Family: none) | 1-5, 7-9<br>6, 10-25  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 November, 2004 (09.11.04)Date of mailing of the international search report  
30 November, 2004 (30.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))   |  |                            |
|---|--|----------------------------|
| Int. Cl <sup>7</sup> H01L41/09, 41/22   |  |                            |
| B. 調査を行った分野   |  |                            |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  |  |                            |
| Int. Cl <sup>7</sup> H01L41/09, 41/22   |  |                            |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2004年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2004年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2004年  |  |                            |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)   |  |                            |
| C. 関連すると認められる文献   |  |                            |
| 引用文献の<br>カテゴリ*  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号           |
| X<br><br>A  | JP 2003-197991 A (京セラ株式会社), 2003.07.11, 第3頁左欄第34行-第4頁右欄第40行, 第1図 (ファミリーなし) | 1-5,<br>7-9<br>6,<br>10-25 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |  |                            |
| * 引用文献のカテゴリ<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |                            |
| 国際調査を完了した日  | 国際調査報告の発送日   |                            |
| 09.11.2004  | 30.11.2004   |                            |
| 国際調査機関の名称及びあて先  | 特許庁審査官 (権限のある職員)   | 4M 3238                    |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  | 國島 明弘  |                            |
|   | 電話番号 03-3581-1101  | 内線 3462                    |